N° D'ORDRE
38.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. l'abbé J. BONNEFOI,

1re **THÈSE.** — COMBINAISONS DES SELS HALOÏDES DU LITHIUM AVEC L'AMMONIAC ET LES AMINES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 février 1901, devant la Commission d'Examen.

MM. CROVA, *Président.*
DE FORCRAND,
ŒCHSNER DE CONINCK, } *Examinateurs.*

PARIS.

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901

N° D'ORDRE
38.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. l'abbé J. BONNEFOI.

1re **THÈSE.** — COMBINAISONS DES SELS HALOÏDES DU LITHIUM AVEC L'AMMONIAC ET LES AMINES.

2e **THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le février 1901, devant la Commission d'Examen.

MM. CROVA, *Président.*
DE FORCRAND,
OECHSNER DE CONINCK, } *Examinateurs.*

ACAD. MONTPELLIER BIBL.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1901

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER.

FACULTÉ DES SCIENCES DE MONTPELLIER.

Doyen.....	SABATIER, Professeur...	Zoologie et Anatomie comparée.
Professeur et doyen honoraire.	PAUL DE ROUVILLE....	»
Professeurs.	CROVA.....	Physique.
	FLAHAULT.....	Botanique.
	DAUTHEVILLE.....	Mécanique rationnelle.
	DE FORCRAND.....	Chimie.
	FABRY.....	Mathématiques pures.
	DELAGE	Géologie et Minéralogie.
	MESLIN.....	Physique.
Professeur adjoint.	ŒCHSNER DE CONINCK.	Chimie.
Chargés d'un cours complémentaire.	CURIE	Minéralogie.
	PAVILLARD.....	Botanique.
Maîtres de Conférences.	SOULIER.....	Zoologie.
	LEBEUF.....	Astronomie.
	ANDRADE.....	Mathématiques.
Chargé des fonctions de maître de Conférences.	GIRAN.....	Chimie.
Secrétaire.	GRANGÉ.	

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
29731 Quai des Grands-Augustins, 55.

A

MON PÈRE.

A

MA MÈRE.

A

MONSIEUR DE FORCRAND,

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE
DE LA FACULTÉ DES SCIENCES.

Hommage d'affectueux attachement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546807_0046

PREMIÈRE THÈSE.

COMBINAISONS

DES

SELS HALOÏDES DU LITHIUM

AVEC

L'AMMONIAC ET LES AMINES.

INTRODUCTION.

Montrer l'application d'une des lois fondamentales de la Thermodynamique à la dissociation des sels haloïdes du lithium combinés avec l'ammoniac et quelques amines, tel est le but de ce modeste travail.

Dans la première Partie se trouvent une vue d'ensemble sur la préparation et la dissociation des composés de ce genre déjà obtenus, ainsi que quelques remarques qui en découlent.

La seconde Partie établit comment, en mettant à profit ces remarques, j'ai pu obtenir la concordance presque parfaite entre les résultats déduits de la formule de Clapeyron et les données calorimétriques directes.

M. de Forcrand a inspiré, encouragé, dirigé mes recherches avec la plus grande bienveillance; M. OEchsner de Coninck m'a constamment aidé de ses conseils; M. Meslin a étudié dans son Cours la dissociation à un

point de vue qui m'a été des plus utiles; plusieurs chefs de travaux pratiques m'ont prêté le plus aimable concours : qu'il me soit permis de leur en témoigner à tous ma bien vive reconnaissance. Je n'oublierai jamais les quelques années passées dans un laboratoire des mieux outillés et des plus agréables.

PREMIÈRE PARTIE.

HISTORIQUE ET CRITIQUE.

I. — Préparation des sels haloïdes combinés avec l'ammoniac ou les amines.

Dans un Mémoire lu à la Société royale de Londres en 1810, Davy signalait un chlorure ammoniacal qui fut qualifié alors de *composé ternaire bien remarquable* (1).

« Je fis, disait-il, une quantité considérable de (perchlorure de phosphore); je saturai ce composé avec l'ammoniaque en le chauffant dans un récipient convenable, rempli de gaz ammoniacal sur lequel il agissait avec beaucoup d'énergie et une grande production de chaleur; ces deux substances formèrent une poudre blanche. J'introduisis de cette poudre dans un tube de verre vert que je chauffai au rouge sans aucun contact avec l'air. A ma grande surprise, je trouvai que le composé n'était ni volatil, ni décomposable à cette température. Cette circonstance *remarquable* d'une substance composée principalement d'oxyde oxymuriatique et d'ammoniaque qui, à une température aussi élevée, résistait à la décomposition, me décida à examiner avec une attention particulière les propriétés de ce nouveau corps. »

Davy obtenait de la même manière le chlorure d'étain ammoniacal.

Tous les chimistes de l'époque furent surpris, comme

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXVI, p. 116, 144, etc.

Davy, des propriétés de ces deux chlorures ; l'étude de composés semblables allait se poursuivre presque sans interruption pendant tout ce siècle.

Quelques années après, Ph. Grouvelle (1) montrait que la propriété qu'avaient les chlorures d'absorber l'ammoniac était plus générale que l'on ne l'avait cru jusqu'alors. A côté du chlorure de phosphore, du chlorure d'étain et du *chlorure de calcium* que *l'on savait avoir cette propriété*, il *plaçait* le chlorure de zinc, le chlorure d'antimoine et le deutérochlorure de mercure.

Bientôt le chlorure d'argent ammoniacal donnait à Faraday (2) un moyen de liquéfaction des gaz et faisait entrevoir à ce savant le phénomène de la réversibilité. Faraday n'avait cherché qu'une source d'ammoniaque exempte d'humidité, mais il ne manquait pas de remarquer : 1° qu'il se produisait de la chaleur pendant que le chlorure absorbait l'ammoniaque ; 2° que le chlorure obtenu se décomposait vers $+37°,8$; 3° qu'au-dessous de $+15°,5$ l'ammoniaque se recombinait avec le chlorure.

Person en 1830 (3) rangeait les chlorures ammoniacaux en deux catégories : 1° ceux qui se forment à la température ordinaire :

Chlorure de chrome,
» de titane,
» d'étain,
» d'antimoine,
» de silicium,
» d'aluminium,
» de zirconium,
» de phosphore,
» d'arsenic,
» de nickel,
» de fer ;

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XVII, p. 47 ; 1821.

(2) *Condensation de divers gaz en liquides* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XXIV).

(3) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2e série, t. XLIV, p. 315.

2° ceux qui ne se forment qu'à l'aide d'une légère élévation de température :

Chlorure de zinc,
Protochlorure de bismuth,
» d'antimoine,
» d'étain,
» d'urane,
Bichlorure de cuivre,
» de mercure, etc.

Il indiquait le procédé de préparation suivant :

« On prend une ampoule, on la pèse vide et remplie de chlorure, la différence des poids donne le poids de chlorure. On remplit de mercure une éprouvette bien sèche placée sur la cuve. On y fait passer l'ampoule que l'on a soin d'écraser. A côté on a un flacon dont la capacité est bien déterminée. On le remplit de gaz ammoniac sec, sous une pression et une température connues. On fait passer ce gaz peu à peu dans l'éprouvette jusqu'à ce que l'absorption soit à peine sensible; on prend alors un panier circulaire en fil de fer ayant la forme d'un manchon, on le remplit de charbons ardents et l'on chauffe brusquement l'éprouvette. Cette opération a pour objet de volatiliser des quantités plus ou moins grandes de chlorure qui, entouré d'une croûte épaisse de la matière produite, a échappé à l'action du gaz ammoniac. Cet inconvénient se remarque surtout avec les chlorures d'aluminium, perchlorure de phosphore et chlorure de titane. On mesure le gaz résidu en tenant compte de la température et de la pression. Ce volume, déduit de celui qui avait été employé, donne exactement l'ammoniaque absorbée; on peut aussi opérer sous une cloche courbe que l'on chauffe à la lampe à esprit-de-vin et dans laquelle on fait passer du gaz ammoniac mesuré d'avance. »

Henri Rose (1), alors à Paris, indiquait une autre pré-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXII, p. 308.

paration : « L'ammoniaque, avant de passer sur le sel anhydre, devait d'abord traverser un récipient contenant de la potasse ou de la chaux caustique et ensuite un tube rempli de potasse caustique. On faisait passer le gaz sur le sel jusqu'à ce que celui-ci, que l'on pesait de temps en temps, n'éprouvât plus d'augmentation de poids. Le sel était placé dans une boule portant de chaque côté un tube long et étroit et il était préservé du contact de l'air. L'augmentation de poids était *en apparence plus petite* qu'elle n'était réellement, parce que l'appareil était plein d'air atmosphérique avant l'expérience et plein de gaz ammoniac après. Le traitement par l'ammoniaque se faisait ordinairement à froid et, quand la matière s'échauffait, on ralentissait le courant de gaz. Au commencement, les sels absorbaient très rapidement le gaz, ensuite l'absorption se ralentissait, de sorte que, pour les substances qui s'emparaient de l'ammoniaque avec le plus d'avidité, l'opération durait souvent deux jours. »

H. Rose préparait ainsi les chlorures ammoniacaux de calcium, strontium, cuivre, nickel, cobalt, argent, antimoine et le protochlorure de mercure.

Puis successivement : A. Bineau (1) combine les chlorures et bromures gazeux de cyanogène avec l'ammoniaque. Le chlorure ne donne qu'un seul composé ; le bromure en fournit deux : un liquide, l'autre solide. Il suffit d'abandonner, au milieu du gaz ammoniac sec, du chlorure de cyanogène très divisé. « Le bromure de cyanogène, placé également dans une atmosphère d'ammoniaque, s'empare de ce gaz d'abord avec une très grande rapidité, l'absorption ne tarde pas à se ralentir et ne s'achève qu'après un temps extrêmement long, quand elle est aussi complète que possible, les cristaux de bromure ont disparu pour faire place à un liquide incolore. Pour obtenir le

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXVII, p. 236; 1838, et t. LXX, p. 251; 1839.

composé solide, le moyen le plus sûr est de laisser le bromure de cyanogène se liquéfier en totalité ou en partie par sa combinaison avec l'ammoniaque pour chasser l'excès de gaz à l'aide d'une douce chaleur. »

Kane (1) obtient le chlorure de cuivre ammoniacal en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une solution aqueuse de chlorure de cuivre, saturé à chaud, jusqu'à ce que le précipité qui se forme soit redissous en entier; la masse est maintenue presque bouillante par la condensation du gaz; par refroidissement, le chlorure ammoniacal se dépose en cristaux de formule :

$$2\,AzH^3,\ Cu\,Cl^2 + AzH^3 + H^2O$$

d'abord, puis :

$$2\,AzH^3,\ Cu\,Cl^2.$$

Il obtient aussi de la même manière les chlorures ammoniacaux de zinc et de mercure.

Schlœsing (2), en dosant l'ammoniaque contenue dans le tabac, remarque l'affinité du chlorure de calcium et du bichlorure de mercure pour l'ammoniaque.

En 1854, Müller (3) obtient deux combinaisons de chlorure de palladium et d'ammoniaque. Auparavant, Fischer avait préparé un de ces composés.

La même année, Rogojski (4) prépare le chlorure ammoniacal de cobalt et résume ainsi les deux théories alors courantes : « Dans la théorie de l'ammoniaque, le chlorure est une combinaison d'acide chlorhydrique et d'un alcali semblable à l'ammoniaque. Deux molécules d'ammoniaque sont réunies pour en former une seule et le cobalticum y remplace un atome d'H ($ClH - N^2H^5Co$). Dans la théorie de l'ammonium, le même sel devient un

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXII, p. 225; 1839.

(2) *Id.*, 2e série, t. XIX, p. 230; 1847.

(3) *Id.*, 3e série, t. XL, p. 321.

(4) *Id.*, t. XLI, p. 445.

chlorure d'ammonium dans lequel deux atomes d'hydrogène sont remplacés par du cobalticum et de l'ammonium :

$$ClN\left\{\begin{array}{l}NH^4,\\H^2,\\Co.\ »\end{array}\right.$$

Dehérain (1), en 1861, reprend l'étude des chlorures ammoniacaux trouvés : « Je n'ai eu, dit-il, qu'à confirmer les résultats acquis ; quelquefois j'ai pu les compléter. Les combinaisons que j'ai étudiées présentent un caractère commun : elles fixent de l'acide chlorhydrique pour se transformer en un chlorosel correspondant sans qu'il y ait jamais d'ammoniaque détruite par cette action, pour former du chlorhydrate d'ammoniaque ; les analyses donnent les transformations suivantes :

$$\begin{array}{rrcl}
2\,ZnCl, & AzH^3 + & HCl = & 2\,ZnCl, \quad AzH^4Cl,\\
ZnCl, & AzH^3 + & HCl = & ZnCl, \quad AzH^4Cl,\\
ZnCl, & 2\,AzH^3 + & 2\,HCl = & ZnCl, \quad 2\,AzH^4Cl,\\
SbCl^3, & AzH^3 + & HCl = & SbCl^3, \quad AzH^4Cl,\\
SbCl^3, & 2\,AzH^3 + & 2\,HCl = & SbCl^3, \quad 2\,AzH^4Cl,\\
SbCl^5, & 3\,AzH^3 + & 3\,HCl = & SbCl^5, \quad 3\,AzH^4Cl,\\
SbCl^3, & 4\,AzH^3 + & 4\,HCl = & SbCl^5, \quad 4\,AzH^4Cl,\\
SnCl, & AzH^3 + & HCl = & SnCl, \quad AzH^4Cl,\\
SnCl^2, & AzH^3 + & HCl = & SnCl^2, \quad AzH^4Cl,\\
2\,BiCl^3, & AzH^3 + & HCl = & 2\,BiCl^3, \quad AzH^4Cl,\\
BiCl^3, & 2\,AzH^3 + & 2\,HCl = & BiCl^3, \quad 2\,AzH^4Cl,\\
BiCl^3, & 3\,AzH^3 + & 3\,HCl = & BiCl^3, \quad 3\,AzH^4Cl\,;
\end{array}$$

par exemple, on fait dissoudre du chlorure de zinc dans l'ammoniaque, la liqueur s'échauffe et par refroidissement laisse précipiter une matière blanche, cristalline, soluble dans l'eau. Cette matière peut se dissoudre dans l'acide chlorhydrique qui se combine avec elle et s'ajoute à ses

(1) *Comptes rendus*, t. LII, p. 734. — *Bulletin de la Société chimique*, 2e fasc., p. 51. — *Répertoire de Chimie pure*, t. II, p. 12, et t. IV, p. 217.

éléments; on obtient par évaporation un chlorosel bien cristallisé en aiguilles dentelées ($ZnCl, 2AzH^4Cl$). »

Comme Faraday pour le chlorure d'argent, Knab (1) remarque que le chlorure de calcium absorbe le gaz ammoniac, mais que le composé se décompose sous l'influence de la chaleur.

En 1868, Isambert (2) présente sa Thèse de Doctorat sur la dissociation des composés suivants :

$$\begin{array}{lll} CaCl^2, 8AzH^3, & ZnCl^2, 6AzH^3, & MgCl^2, 6AzH^3, \\ CaCl^2, 4AzH^3, & ZnCl^2, 4AzH^3, & CaI^2, 6AzH^3, \\ CaCl^2, 2AzH^3, & ZnCl^2, 2AzH^3, & Hg^2Cl^2, 2AzH^3, \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} AgCl, 3AzH^3, & 2AgI, AzH^3, \\ 2AgCl, 3AzH^3, & AgCy, AzH^3. \end{array}$$

En 1879 et en 1880, M. Troost (3) étudie la dissociation de plusieurs chlorhydrates, bromhydrates et iodhydrates ammoniacaux :

$$HCl, AzH^3,$$
$$HCl, AzH^3, 3AzH^3,$$
$$HCl, AzH^3, 3AzH^3, 3AzH^3,$$

$$HBr, AzH^3,$$
$$HBr, AzH^3, AzH^3,$$
$$HBr, AzH^3, 3AzH^3,$$
$$HBr, AzH^3, 2(3AzH^3),$$

$$HI, AzH^3,$$
$$HI, AzH^3, AzH^3,$$
$$HI, AzH^3, 3AzH^3,$$
$$HI, AzH^3, 2(3AzH^3).$$

En 1891, M. Joannis (4) prépare les composés

$$NaCl, 5AzH^3 \quad \text{et} \quad BaCl, 4AzH^3;$$

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris,* t. V, p. 233; 1866.

(2) *Thèse de Doctorat,* Paris.

(3) *Comptes rendus,* t. LXXXVIII, p. 578, 579, 580, et t. XCII, p. 715.

(4) *Comptes rendus,* t. CX, p. 238; 1891.

il ne peut obtenir de combinaison ammoniacale avec KCl. Il opère de la manière suivante :

« Du chlorure de sodium fondu récemment est introduit encore chaud dans un tube résistant bien sec, taré au préalable et pesé de nouveau; on le met en communication, à l'aide de tubes de plomb mastiqués, avec un réservoir en verre contenant de la potasse solide, où du gaz ammoniac liquéfié séjournait depuis quelque temps. En refroidissant le tube à chlorure de sodium, l'ammoniaque distille dans le tube froid; on opère vers — 10° et l'on emploie quelques centimètres cubes d'ammoniaque liquide. On arrive ainsi à dissoudre tout le chlorure de sodium employé et la tension du gaz ammoniac est un peu inférieure à celle de l'ammoniaque liquide à cette température. Si l'on refroidit davantage (à — 30°, par exemple) et si on laisse partir de l'ammoniaque à cette température, on voit bientôt de fines aiguilles blanches apparaître dans le liquide. A partir de —21°, il commence à sortir un peu plus de gaz. On met finalement l'appareil dans la glace, on détermine directement les poids d'ammoniaque et de chlorure de sodium qui entrent dans le composé. On n'obtient que $NaCl, 5AzH^3$ dont la tension de dissociation est égale à 777^{mm} à — 24°; $BaCl, 4AzH^3$ a une tension de dissociation égale à 540^{mm} à 0°. »

Cette même année M. Besson (1) reprend l'étude du bichlorure de phosphore ammoniacal.

MM. Joannis et Croizier (2) appliquent à la dissociation de quelques sels haloïdes ammoniacaux la formule que Dupré avait donnée pour les tensions de vapeurs et que Bertrand avait déjà appliquée à d'autres sels semblables.

M. Alfred Miller (3) étudie les chlorures ferreux et ferrique ammoniacaux.

---

(1) *Bulletin de la Société chimique,* 3e série, t. VI, p. 166.
(2) *Id.*, 3e série, t. XI, p. 1053.
(3) *Id.*, 3e série, t. XIV, p. 1441.

M. Jarry (1) établit, en prenant pour exemple les chlorures d'argent, que dans le cas des chlorures ammoniacaux la dissociation se produit de la même manière dans le vide que dans un espace occupé par l'eau.

Le 5 avril 1897, je signalais dans les *Comptes rendus* (2) des combinaisons ammoniacales que j'avais obtenues avec le chlorure de lithium; je montrais que la formule de Clapeyron s'appliquait parfaitement à la dissociation de ces composés; je signalais en même temps que la méthylamine comme l'ammoniac était absorbée par ce chlorure.

Un mois après, M. Tombeck (3) faisait paraître dans les *Comptes rendus* une Note qui mentionnait des combinaisons de chlorures avec des amines, l'aniline en particulier.

Sa Thèse, qu'il a présentée en juin 1900, signale les chlorures analogues obtenus déjà par Pettenkofer (1844), M. Schiff (1863), M. Vohl (1872), M. Destrem, M. Saglier, MM. Lachowicz et Baudrowski, MM. Lippmann et Wortmann, M. Græffinghoff.

Il obtient lui-même les composés suivants :

Chlorure de magnésium et aniline,
Chlorure de calcium »
Bromure » »
Iodure » »
Chlorure de cadmium et l'orthotoluidine,
Bromure » »
Bromure de zinc »
Chlorure de magnésium »

ces quatre derniers mêmes sels avec la paratoluidine :

Bromure de zinc et métaxylidine,
Iodure de zinc »
Chlorure de cadmium »
Bromure » »
Iodure » »

(1) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. XVII, p. 494.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXIV, p. 771.
(3) *Id.*, t. CXXIV, p. 961.

Chlorure de cadmium et monoéthylaniline,
Bromure » »
Iodure » »
Bromure de zinc et picoline,
Iodure » »
Chlorure de cadmium et picoline,
Bromure » »
Iodure » »
Chlorure d'argent »
Iodure » »
Cyanure » »
Chlorure de zinc et lutidine,
Bromure » »
Iodure » »
Chlorure de cadmium et lutidine,
Bromure » »
Iodure » »
Bromure d'argent »
Iodure » »
Cyanure » »
Iodure d'argent et collidine.

M. Tombeck a étudié de plus la dissociation de quatre iodures et de deux bromures.

Je ne saurais passer ici sous silence les expériences de Würtz qui avaient démontré que la liqueur des Hollandais bromée pouvait être envisagée comme un dibromure formé par un radical éthylène. Ce point de vue tout nouveau alors dans la Science devait s'appliquer aux chlorures et bromures analogues à la liqueur des Hollandais. La doctrine des radicaux atomiques s'affirmait; Hoffmann (1) s'imposait la tâche de la prouver par des faits, et en 1858 il obtenait la combinaison de l'aniline avec le tétrachlorure de carbone.

Bientôt après, on vit que l'on pouvait combiner avec l'aniline d'autres chlorures métalliques anhydres :

(1) *Répert. de Chimie pure,* Mémoire d'Hoffmann, et *Ann. de Ch. et de Phys.*, 2e série, t. LXV, p. 207.

Le tétrachlorure d'étain,
Le bichlorure de mercure,
Le perchlorure de fer,
Le protochlorure de cuivre,
Le chlorure uranique,
Le sesquichlorure de carbone,
Le fluorure mercurique,
Les bromures stannique et mercurique,
L'iodure stannique.

De juin 1898 à février 1900, plusieurs Thèses ont vérifié les prévisions de Würtz et continué l'étude des composés obtenus avec l'ammoniac ou les amines.

M. Tassilly (1) étudie quelques composés ammoniacaux et donne la chaleur de formation de :

$ZnI^2, 4AzH^3$,
$CdCl^2, 2AzH^3$,
$CdBr^2, 2AzH^3$,
$CdI^2, 2AzH^3$.

M. Moitessier (2) signale les combinaisons de phénylhydrazine avec les

Chlorure de magnésium,
Bromure »
Fluorure de zinc,
Chlorure »
Bromure »
Iodure »
Chlorure, bromure, iodure de cadmium,
Chlorure, iodure de nickel,
Chlorure, bromure de cobalt,
Chlorure de manganèse,
Iodure »
Chlorure, bromure de lithium,
Chlorure, bromure de calcium,
Iodure de strontium,
Bromure de baryum,
Chlorure, bromure, iodure cuivreux ;

(1) *Thèse de Doctorat,* Paris, et *Ann. de Chimie et de Physique,* 7e série, t. XVII, p. 91.
(2) *Thèse de Doctorat,* Paris.

enfin quelques combinaisons mixtes de sels haloïdes avec la phénylhydrazine et une autre base organique telle que l'aniline.

M. Jarry (1) donne les tensions de dissociation de :

$$AgCl, 3AzH^3,$$
$$2AgCl, 3AzH^3,$$
$$AgBr, 3AzH^3,$$
$$AgBr, 1\tfrac{1}{2}AzH^3,$$
$$AgI, AzH^3,$$
$$AgI, \tfrac{1}{2}AzH^3,$$
$$AgCl, AzH^2CH^3,$$
$$AgBr, AzH^2CH^3,$$
$$AgI, \tfrac{1}{2}AzH^2CH^3,$$
$$AgI, AzH^2CH^3.$$

M. Maurice François (2), celles de :

$$3HgI^2, 4AzH^3,$$
$$HgI^2, 2AzH^3.$$

MM. Lang et Rigaut (3) celles de

$$CdCl^2, 6AzH^3.$$

Quelques conclusions se dégagent de ce qui précède :

1° Les sels haloïdes ont une grande tendance à se combiner avec l'ammoniac et les amines;

2° Ils se combinent, il est vrai, avec ces corps à des températures bien différentes, mais cela d'autant mieux qu'ils sont plus secs, plus purs, plus à l'abri du contact de l'air;

3° Les composés obtenus présentent les deux phénomènes de réversibilité et de dissociation.

La formule que Clapeyron (4) donnait en 1834 dans son célèbre Mémoire : *Sur la puissance motrice de la chaleur*, et qui s'applique à tous les cas où la transformation d'un

(1) *Annales de Chim. et de Phys.*, 7e série, t. XVII, p. 329.
(2) *Comptes rendus*, t. CXXIX, p. 296.
(3) *Id.*, t. CXXIX, p. 294.
(4) *Journal de l'École Polytechnique*, t. XIV, 23e Cahier.

corps dont l'état est fonction de deux variables indépendantes, est réversible, traduirait-elle le phénomène de la dissociation de ces composés? C'est le problème que je me suis posé.

II. — Dissociation des sels haloïdes combinés avec l'ammoniac et les amines.

Comment ne pas le remarquer tout de suite? La formule de Clapeyron venait bien à son heure. Quelques années auparavant Faraday avait observé que le chlorure d'argent ammoniacal présentait le phénomène de réversibilité. Et cette même année 1834, Georges Aimé (1) communiquait à Dumas un Mémoire qui a fait dire tout récemment à M. Duhem que Georges Aimé était arrivé, à ce moment, à la notion de dissociation, telle qu'elle devait résulter plus tard de la théorie de Sainte-Claire Deville et des expériences de Debray.

M. Duhem a analysé ce Mémoire dans sa brochure : *Sur les tensions de dissociation avant Sainte-Claire Deville,* brochure des plus intéressantes, qu'il faudrait citer en entier, mais que l'on me pardonnera de résumer en quelques lignes.

Lavoisier admettait que la présence de l'atmosphère était un obstacle à la formation de la vapeur.

Hutton (en 1798) appliquait à la décomposition chimique les idées de Lavoisier sur la transformation d'un liquide en vapeur. James Hall en 1804 confirmait les idées de Hutton par son expérience sur le carbonate de chaux, expérience reprise depuis par Debray.

Mais Dalton n'admettait pas les idées de Lavoisier. Pour lui, la présence de l'atmosphère était un obstacle, non *à la formation* mais à la *diffusion* de la vapeur. Ce que Dalton

(1) *De l'influence de la pression sur les actions chimiques* (*Thèse de Doctorat,* Bordeaux).

avait fait, à l'encontre des idées de Lavoisier sur la vaporisation, Georges Aimé entreprenait de le faire à l'encontre de la théorie de Hall et de Hutton. Il démontrait que, quand un corps était décomposé par la chaleur, ce n'était pas la pression d'un gaz ou d'une vapeur quelconque qui pouvait arrêter sa décomposition, c'était le gaz lui-même provenant de la décomposition. Il constatait que la décomposition d'un carbonate par un acide en vase clos s'arrêtait quand le gaz avait atteint une certaine pression qui dépendait, et de la nature du carbonate, et de l'acide employé.

Aussi M. Duhem a-t-il pu dire : « Parmi les écrits qu'a laissés Georges Aimé, il en est un qui eût assuré la gloire de son nom si les idées qu'il renferme eussent été comprises au moment où il les émit. »

Et, en effet, Sainte-Claire Deville, au cours de ses premières recherches sur la dissociation, semble ne porter son attention que sur les changements que les réactions chimiques éprouvent par suite des variations de température. C'est seulement à partir de 1863 qu'il tient compte de l'influence que la pression exerce sur les conditions de l'équilibre chimique. Il applique l'analogie que l'on suppose exister entre les tensions de dissociation et la tension de vapeur saturée, à l'explication de l'expérience de James Hall. La décomposition du carbonate de chaux s'effectue comme la volatilisation d'un corps, en vertu de la simple action de la chaleur et se modifie de deux manières bien distinctes :

1° Son point de décomposition fixe augmente avec la pression comme le point d'ébullition; 2° en vertu de sa tension de dissociation, la quantité de sa décomposition varie avec la nature du gaz qui, à chaque instant, est en contact immédiat avec ses molécules.

Les recherches de Deville laissent à l'existence d'une tension de dissociation fixe à chaque température et analogue à une tension de vapeur, le caractère d'une vue

purement hypothétique qu'aucune expérience ne justifiait encore.

H. Debray transforme cette hypothèse en un fait. Il déduit de l'expérience de James Hall, qu'il reprend lui-même, trois lois :

1° La tension de dissociation du carbonate de chaux est constante à une température déterminée;

2° Cette tension croît avec la température;

3° Elle est indépendante de l'état de décomposition du carbonate.

Les expériences de Georges Aimé portaient sur des systèmes où se produisait une action chimique plus complexe. Aussi pouvait-il montrer que la tension de dissociation avait la même valeur dans un gaz inerte que dans le vide, il attribuait une grande importance à cette loi : elle sert aujourd'hui à justifier le postulat sur lequel repose la Thèse de M. Villard Gibbs (dissociation).

Debray avait cherché les tensions de dissociation du carbonate de chaux (1867) et des sels hydratés (1868). La même année (1868) Isambert, dans sa Thèse de Doctorat, disait : « Je me suis proposé principalement de rechercher comment les tensions varient avec la température, et de suivre graduellement le phénomène de la dissociation dans un intervalle de température assez considérable. Il m'a été possible de construire un certain nombre de courbes qui montrent comment la tension varie avec la température. La tension reste constante quand la température le devient, et j'ai pu me servir de ce fait pour démontrer l'existence de composés nouveaux. » Il juge lui-même la limite d'exactitude de ses résultats : « La détermination des pressions se fait très facilement à un millimètre près ; mais, même en employant les thermomètres construits avec beaucoup de soin, on ne peut guère évaluer une température variable avec une approximation supé-

rieure au demi-degré, surtout lorsque le corps sur lequel on opère est solide, pulvérulent, mauvais conducteur de la chaleur, et que le thermomètre est seulement dans la masse du liquide au milieu duquel le corps est plongé (eau ou huile). D'un autre côté, surtout lorsque les pressions deviennent fortes, une différence d'un degré de température produit dans la pression un changement de plusieurs centimètres. Il est du reste extrêmement difficile de maintenir une température constante à un degré près pendant une demi-heure et cela lorsque le tube contenant le composé ammoniacal plonge dans l'eau ou dans l'huile chauffées par un bec Bunsen. »

Or, dans la plupart des cas, les déterminations étaient faites par une méthode qui était bien moins exacte.

« Je suppose, dit Isambert, que j'aie à faire une mesure dans le voisinage de 40° : j'élève la température lentement, de telle sorte que la matière du tube s'échauffe peu à peu et *à peu près* comme le liquide. Lorsque le thermomètre marque 41° ou 42°, je diminue le jet de flamme de manière à permettre à la température de diminuer un peu. J'agite constamment le liquide et j'observe la marche du mercure. Son niveau continue à descendre pendant quelque temps, mais avec une lenteur de plus en plus grande, puis le gaz ammoniac étant en partie résorbé par le corps soumis à l'expérience, le mercure prend une marche ascendante. Le tube plongé au milieu de ce liquide s'échauffe moins vite que lui, lorsque la température s'abaisse, le tube continue encore à s'échauffer, puis les deux corps sont à la même température. Enfin, le liquide se refroidit le premier, le corps soumis à l'expérience lui cède alors de la chaleur et immédiatement une partie du gaz dégagé est de nouveau absorbée. Le maximum de pression se produit donc à l'instant où les deux températures, celle du liquide et celle du tube, sont les mêmes. C'est à ce moment que les températures et les tensions sont observées. »

M. Le Chatelier (1) reprend à son tour les expériences de Hall et de Debray; il signale une cause importante d'erreur que présentent les nombres obtenus.

« Les tensions de dissociation, dit-il, ne s'établissent pas *instantanément* comme les tensions de vapeur, surtout aux températures les plus basses. C'est ainsi que, dans la dissociation du carbonate de chaux, j'ai reconnu que, vers 600°, la *vitesse de décomposition* à l'heure n'était que la $\frac{1}{10000}$ partie de la masse du carbonate en expérience. Aussi, dans les mesures faites trop rapidement, obtient-on, pour les basses pressions, des chiffres toujours trop faibles. »

M'étant débarrassé, autant que possible, des causes d'erreur que la méthode d'Isambert présentait et que signalait M. Le Chatelier, j'avais trouvé, pour les chlorures de lithium ammoniacaux, une concordance presque parfaite entre les résultats que donnait la Thermochimie et ceux que je déduisais de la formule de Clapeyron. J'ai pensé qu'en appliquant cette même formule aux températures et aux pressions observées dans la dissociation du carbonate de chaux, des chlorures et chlorhydrates, bromures et bromhydrates, iodures et iodhydrates étudiés, ces causes d'erreur deviendraient encore plus manifestes.

Cette formule est

$$Q = \frac{T}{E}(u' - u)\frac{dp}{dT}, \qquad (1)$$

dans laquelle, pour CO^3Ca :

T exprime la température absolue;

E l'équivalent mécanique de la chaleur;

p la pression évaluée en kilogrammes par mètre carré;

u' le volume de CO^2 à la température T et la pression p;

u le volume de CO^3Ca;

Q la chaleur de fixation de CO^2 sur CaO.

u peut être négligé par rapport à u', la formule se sim-

(1) *Sur les chaleurs latentes de dissociation*, p. 483 et suivantes.

plifie et devient :

$$(2) \qquad Q = \frac{T}{E} u' \frac{dp}{dT},$$

u' est donné par la relation :

$$1 = u' \times 1,293 \times 1,529 \times \frac{273}{T} \times \frac{p}{10333};$$

portant u' dans (2) :

$$Q = \frac{T^2}{E} \frac{10.333}{1,293 \times 1,529 \times 273 \times p} \frac{dp}{dT}$$

équation qui peut être mise sous la forme

$$(3) \qquad a \frac{dT}{T^2} = \frac{dp}{p}.$$

Si Q ne varie pas avec la température, l'équation (3) est intégrable. Il vient :

$$a\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) = L\frac{p}{p_0}.$$

Remplaçant a par sa valeur :

$$Q = \frac{T \times T_0 \times 10.333}{(T - T_0)425 \times 1,293 \times 1,529 \times 273} L\frac{p}{p_0}.$$

Les deux tensions trouvées par Debray pour la dissociation du carbonate sont :

A la température d'ébullition du cadmium ... 85^{mm}
» » du zinc..... 520^{mm}

on a successivement admis pour ces deux températures

1°	860° et 1040°	(1)
2°	830 et 1040	
3°	830 et 940	
4°	778 et 920	(2)

(1) Troost, *Cours de Chimie.*

(2) Méthode interférentielle de M. Daniel Berthelot (*Comptes rendus*, t. CXXXI, p. 380).

Avec les pressions indiquées, on a par la formule, pour la chaleur de fixation d'une molécule de CO^3Ca :

Température (1).	$\frac{44}{1000}$ de Q.
	Cal
De 860° et 1040°.....	29,6
830 et 1040.....	24,7
830 et 940.....	43,6
778 et 920.....	31,6 (2)

Une différence de $18^{Cal},9$ (43,6 — 24,7) montre combien il est nécessaire de prendre les températures avec le plus de précision possible.

M. Le Chatelier (2) a donné le Tableau suivant pour les températures et tensions de dissociation correspondantes du carbonate de chaux :

Température.	Pression.
°	mm
547.....	27 puis 17^{mm}
610.....	46
625.....	56
740.....	255
745.....	289
810.....	678
812.....	753
865.....	1333

Les quatre courbes qui répondent aux tensions de Debray (*fig.* 1) sont bien différentes de celle de M. Le Chatelier; sur celle-ci les tensions 85^{mm} et 520^{mm} se trouveraient aux températures de 650° et 783° et non pas aux températures d'ébullition du cadmium et du zinc, même en tenant compte des corrections récemment faites.

En admettant les nombres de M. Le Chatelier avec les quelques modifications suivantes :

---

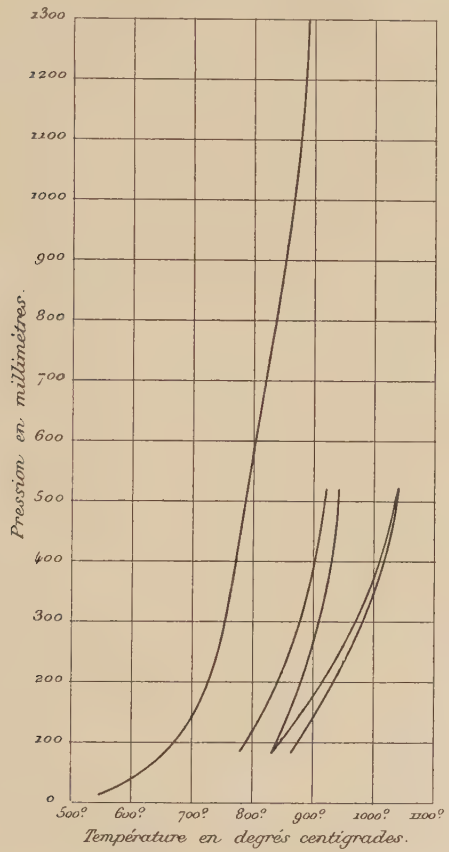
(1) Ces différentes températures ont été transformées en températures absolues dans le calcul de Q.

(2) *Équilibre chimique*, p. 98 et suiv.

1° A la température de 547°, le dernier nombre indiqué plus tard par lui-même;

2° A 810° et 812° l'allure de la courbe indique quelques

Fig. 1.



incertitudes, je prends pour tension de dissociation la moyenne 811°, $715^{mm},5$;

3° Supposant d'abord que la tension obtenue à 740° est exacte, je prends pour tension de dissociation à 745° le nombre 275 qui correspond à la courbe régulière passant

par les autres points, ou bien encore pour tension de dissociation à 745° le nombre de M. Le Chatelier 289^{mm}, et à 740°, 265^{mm} qui serait celui de la courbe modifiée; la chaleur de formation de CO^3Ca sera :

Température.			Pression.			Chaleur de formation.
			mm		mm	Cal
Entre 547°	et	610°	pour 17	et	46	22,6
»	»	625	»		56	22,3
»	»	740	»		255	23,1
					265	23,4
»	»	745	»		289	23,6
					275	23,1
»	»	811	»		715,5	24,9
»	»	865	»		1333	25,3
»	610	740	46		255	23,3
					265	23,8
»	»	745	»		275	23,5
					289	24,2
»	»	811	»		715,5	25,9
»	»	865	»		1333	26,2
»	625	740	56		255	23,7
					265	24,2
»	»	745	»		275	24
					289	24,7
»	»	811	»		715,5	26,4
»	»	865	»		1333	26,7
»	740	811	255		715,5	31,6
			265			30,4
»	745	811	275		715,5	31,6
			289			30
»	640	865	255		1333	30,2
			265			29,2
»	745	865	275		1833	30,2
			289			29,2
»	811	865	715,5		1333	28,1

Le résultat expérimental thermochimique de Favre et Silbermann est + 30^{Cal},8. Depuis, M. Berthelot et M. Le Chatelier ont trouvé + 42,06.

Les déterminations de M. Le Chatelier fournissent deux séries de nombres (22^{Cal}, 23, 24) et (29, 30, 31). Entre 745° et 811°, la moyenne est 30^{Cal}, 8, c'est-à-dire qu'il y aurait concordance parfaite et ce nombre est très voisin de 31,6 qui serait donné par les tensions de Debray et les températures correspondantes de M. Daniel Berthelot.

L'explication de ce fait serait-elle dans l'état particulier et non comparable (1) du calcaire à différentes températures ou, plus simplement, dans des mesures de températures inexactes? Toujours est-il que si le carbonate montre bien le phénomène de la dissociation, il se prête mal à une comparaison entre la formule mathématique traduisant le phénomène et l'étude thermique directe, comparaison qui demande évidemment la plus grande précision dans les mesures.

M. Isambert eut la main plus heureuse en choisissant les chlorures ammoniacaux.

Chlorures ammoniacaux. — Appliquée à ces chlorures, la formule de Clapeyron devient :

$$Q = \frac{T \times T_0 \times 10.333}{(T - T_0)\,425 \times 0,592 \times 1,293 \times 273} L \frac{p}{p_0}.$$

J'ai calculé, une fois pour toutes, les logarithmes de

$$\begin{array}{r} 10.333 \\ 425 \\ 0,592 \\ 1,293 \\ 273; \end{array}$$

ces constantes se traduisent par le coefficient 0,11641.

(1) Duhem, *Traité de Mécanique chimique*, t. I, p. 79. M. Duhem fait remarquer « que la chaux qui a été portée à une température élevée a subi un changement d'état à la suite duquel elle demeure à l'état de faux équilibre en présence du gaz carbonique sans se combiner avec lui. Cette particularité rend la dissociation du carbonate de chaux impropre à servir d'exemple parfaitement net et concluant aux lois de la dissociation ».

$CaCl^2, 8AzH^2$.

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation de $\frac{17}{1000}AzH^3$.
^{o}	^{mm}	^{Cal}
273	141	7,352
284,2	241	
284,2	241	8,471
287,4	285	
287,4	285	8,724
293,4	390	
293,4	390	10,227
298,6	530	
298,6	530	9,828
303,6	697	
303,6	697	9,743
312	1081	
312	1081	9,650
316,5	1351	
	Moyenne.....	9,149
Résultat expérimental.....		9,90
Moyenne des résultats pour les pressions comprises entre (390^{mm} et 1081^{mm})...		9,932

$CaCl^2, 4AzH^3$.

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation.
^{o}	^{mm}	^{Cal}
283	128	9,300
299,4	318	
299,4	318	10,739
310	591	
310	591	10,160
319	943	
319	943	7,275
326	1218	
	Moyenne.....	9,368
Moyenne des résultats pour les pressions comprises entre (318^{mm} et 943^{mm})...		10,449
Résultat expérimental.....		10,29

$ZnCl^2, 6AzH^3$.

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation.
^{o}	^{mm}	^{Cal}
289,8	82	8,445
299	129	
299	129	11,042
310,4	256	
310,4	256	10,436
325,5	563	
325,5	563	10,002
333,8	828	
333,8	828	9,222
340,5	1228	
340,5	1228	10,098
348,5	1722	
	Moyenne.....	9,874
Moyenne des résultats pour les pressions comprises entre (129^{mm} et 1228^{mm})...		10,492
Résultat expérimental.....		10,96

$ZnCl^2, 4AzH^3$.

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation.
^{o}	^{mm}	^{Cal}
304	57	8,057
319	107	
319	107	8,566
331	175	
331	175	11,359
341	291	
341	291	11,700
349	433	
349	433	10,217
355	556	
355	556	10,421
363	771	

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation.
^{o}	mm	Cal
363	771	9,913
368	930	
368	930	8,425
373	1086	
373	1086	17,709
382	1555	
373	1086	17,215
385,5	1750	

Laissant les températures extrêmes :

^{o}	mm	Cal
331	175	11,893
368	930	
331	175	11,029
363	771	
331	175	11,175
355	556	
331	175	11,506
349	433	
341	291	10,687
368	930	
341	291	10,849
363	771	
341	291	11,079
355	556	
349	433	10,332
363	471	
Moyenne.....		11,067
Résultat expérimental...		11,900

$MgCl^2, 6AzH^3$.

^{o}	mm	Cal
390	207	20,516
404	520	
404	520	11,888
413	719	

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation.
390°	207 mm	17,257 Cal
413	719	
413	719	9,138
422	915	
422	915	19,443
429	1411	
Moyenne.....		15,688
Résultat expérimental...		13,070

Isambert dit : « Pour le chlorure de magnésium, l'étude de la tension de dissociation présente de très grandes difficultés, le maximum ne se produisant jamais que très lentement. » La formule de Clapeyron accuse certainement des erreurs d'expérience.

$Hg^2Cl^2, 2AzH^3$.

358°	674 mm	14 Cal, 326
367°	914 mm	

Je n'ai pas trouvé de détermination thermochimique directe, pas plus que pour les composés suivants :

$CaI^2, 6AzH^3$.

327°	612 mm	11,518 Cal
337	836	
327	612	11,610
343	997	

$AgCl, 3AzH^3$

a été étudié par Isambert et par M. Jarry.

Nombres d'Isambert.

273°	293 mm	7,868 Cal
283,6	505	
283,6	505	6,147
290,5	655	
290,5	655	9,405
297	937	

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixatio
^{o}	mm	Cal
283,6	505	7,689
297	937	
297	937	10,687
307,2	1713	
307,2	1713	4,692
321,5	2414	
321,5	2414	18,064
330	4880	

M. Jarry a des nombres plus exacts :

^{o}	mm	Cal
273	262	10,010
281	444	
281	444	9,463
285,6	584	
285,6	584	9,013
288	667	
288	667	9,217
291	788	
	Moyenne	9,425
	Résultat expérimental.	9,50

Isambert donne dans sa Thèse les deux tableaux suivants :

$2\,AgCl, 3\,AzH^3$.

Tableau I.		Tableau II.	
^{o}		^{o}	
293	93	341	748
304	125	342	771
320	268	343	814
331,5	528	342	786
337	682	341	757
344,5	946	343,2	834
350,5	1198	343,5	846
355,5	1593	342,5	808
358,2	1738	341	750
359,1	1813	343	846
361,5	2013	341	746
376	4880		

	°		mm	mm	mm	mm
Pour	341	on a	748	757	750	746
»	342	»	771	786		
»	343	»	814	846		

M. Jarry trouve à :

°	mm
273	12
282,4	20
284,8	22
286	26
288,4	37
293	50
301	84
309,8	150
314,5	202

A la même température 293° les nombres d'Isambert et de M. Jarry sont bien différents : 93^{mm} et 50^{mm}.

Bertrand (1), dans sa *Thermodynamique*, met, à côté des nombres trouvés par Isambert, ceux que fournissent la formule de Dupré, à trois constantes,

$$(1) \qquad \log p = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \log T,$$

et les deux formules plus ingénieuses qu'il a trouvées lui-même, dans lesquelles il n'y a plus que deux constantes :

$$(2) \qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},$$

$$(3) \qquad p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{100}.$$

Température absolue.	Pression en millimètres: Isambert.	formule (1).	formule (2).	formule (3).
°	mm	mm	mm	mm
293	93	93	93	93
304	125	182,02	176,02	175,94
320	528	430,73	413,12	408,71
331,5	682	743,13	716,07	709,62
337	946	946,05	917,45	910,74
344,5	1198	1290,40	1207,64	1262,39
350,5	1593	1630,34	1623,26	1621,60
358,2	1738	1737,97	1738	1738
376	4880	3874,40	4203,10	4274,20

(1) *Thermodynamique*, p. 293 et suiv.

Bertrand remarque que ce Tableau présente les écarts les plus forts pour $T = 304°$ et pour $T = 320°$; mais Isambert, dans sa Thèse, donne pour $T = 320°$ le nombre 268^{mm} et non 528^{mm}; j'ai appliqué la formule de Clapeyron aux nombres choisis pour déterminer les constantes

293°	93^{mm}
358°,2	1738^{mm}

j'ai obtenu $4^{Cal},503$, valeur très éloignée de celle que fournit le résultat expérimental, $11^{Cal},580$. Les constantes sont pour la formule (1)

$$\alpha = 53,4991955,$$
$$\beta = 3,6332915,$$
$$\gamma = 1,1744204;$$

pour la formule (2)

$$\lambda = 77,366,$$
$$G = 8,62599;$$

pour la formule (3)

$$\lambda = 44,012,$$
$$G = 9,03739.$$

Avec les autres nombres d'Isambert, on obtient :

Température absolue.	Pression.		Chaleur de fixation.
$293°$	93^{mm}		$4,503^{Cal}$
304	125		
304	125		$17,336$
320	528	Bertrand	
304	125		$9,177$
320	268	Thèse Isambert	
304	182	formule (1)	$10,345$
320	430		
304	176	formule (2)	$10,239$
320	413		
320	528		$4,672$
331,5	682		

Température absolue.	Pression.	Chaleur de fixation.
^{o}	^{mm}	^{Cal}
320.....	268	17,051
331,5.....	682	
331,5.....	682	3,039
342.....	786	
342.....	786	11,762
350,5.....	1198	

cette dernière valeur (11,762) est la seule qui s'approche du résultat expérimental.

En prenant la pression la plus faible correspondant à 341° et la pression la plus forte correspondant à 343°, on a :

341°.....	746^{mm}	$15^{Cal},457$
343°.....	846^{mm}	

La pression la plus forte correspondant à 341° et la plus faible correspondant à 343° :

341°.....	757^{mm}	$8^{Cal},402$
343°.....	814^{mm}	

La moyenne des quatre pressions trouvées correspondant à 341° et à 343° :

341°.....	751^{mm}	$11^{Cal},576$
343°.....	830^{mm}	

Ce nombre est presque égal au résultat thermochimique $11^{Cal},580$.

Je me suis demandé si la formule de Clapeyron ne relierait pas les nombres d'Isambert à ceux de M. Jarry.

J'ai cherché la pression à 0° ou 273° en prenant pour Q la valeur $11^{Cal},576$:

$$L\frac{830}{x} = 11,576\frac{70 \times 425 \times 0,765 \times 1,293}{343 \times 273 \times 10333};$$

j'ai obtenu, pour x, $10^{mm},5$.

M. Jarry trouve expérimentalement 12^{mm} à la même température, c'est-à-dire presque le même nombre; il n'a étudié la dissociation du composé qu'à des températures relativement basses. Isambert l'avait suivie à des températures plus élevées; la formule de Clapeyron s'appliquerait exactement aux deux séries de nombres trouvés s'il y avait moins d'incertitude dans les températures et les tensions indiquées; les expériences de M. Jarry paraissent du reste meilleures :

	^{o}	^{mm}		^{Cal}
Avec	273.....	17	on a	8,291
»	282,4.....	20		
»	273.....	12	»	7,904
»	284,8.....	22		
»	273.....	12	»	9,190
»	286.....	26		
»	273.....	12	»	8,942
»	288,4.....	37		
»	273.....	12	»	8,972
»	293.....	50		
»	273.....	12	»	11,376
»	301.....	84		
»	273.....	12	»	11,487
»	309,8.....	150		
»	273.....	12	»	11,560
»	314,5.....	202		

Pour $282^{o},4$ et 20^{mm}, avec

^{o}		^{mm}	^{Cal}
286	et	26.....	11,649
288,4		37.....	16,150
293		50.....	14,155
301		84.....	13,029
309,8		150.....	9,560
314,5		202.....	12,662

Pour 286° et 26^{mm}, avec

293°	et	50^{mm}.....	15,492 Cal
301		84.....	13,319
309,8		150.....	12,941
314,5		202.....	12,805

Pour 288°,4 et 37^{mm}, avec

293°	et	50^{mm}.....	11,046 Cal
301		84.....	11,179
309,8		150.....	11,565
314,5		202.....	9,272

Pour 301° et 84^{mm}, avec

309,8°	et	150^{mm}.....	12,43- Cal
314,5		202.....	12,176

Pour 309°,8 et 150^{mm}, avec

314,5°	et	202^{mm}.....	12,004 Cal

En prenant la moyenne des sept derniers résultats, l'on a

$$11^{Cal},339;$$

si l'on prend la moyenne des six de ces résultats qui paraissent plus justes que 9,272, l'on a

$$11^{Cal},734,$$

la moyenne de ces deux moyennes ($11^{Cal},536$) égale le résultat expérimental.

La formule de Clapeyron montre qu'il y a, dans le Tableau de M. Jarry, des erreurs d'expériences, mais bien

moins grandes que dans celui d'Isambert : elle met surtout ici en évidence l'importance du choix des températures et des tensions pour calculer les constantes de la formule de Dupré et de celles de Bertrand. Or, dans la plupart des cas, pour le chlorure d'argent ammoniacal comme pour le chlorure de zinc, par exemple, ce sont les températures et les tensions les moins exactes qui ont été choisies par Bertrand. Sans insister davantage, je passe aux composés qui n'ont pas été étudiés au point de vue thermochimique :

$$2\,AgI,\,AzH^3.$$

La dissociation de ce composé a donné à Isambert et à M. Jarry des nombres un peu différents, quoique très rapprochés :

ISAMBERT.

t	p	Q	
293°	23 mm	15,690 cal	
307	79		
307	79	13,854	
326	178		Moy.... 11,354
343	327	7,956	
349	400		
326	178	7,916	
343	327		

M. JARRY.

t	p	Q	
292°	12 mm	14,948 cal	
310	57		
312	63	13,403	
323,5	155		Moy.... 11,83
323,5	155	9,867	
342	270		
342	270	9,120	
350	485		

$AgI, 2AzH^3$ (M. Jarry).

t	p	Q		
279,2	82	9,266		
283,5	105			
283,5	105	9,643	Moy....	10,299
288	138			
288	138	11,588		
293,5	202			

$2AgBr, 3AzH^3$ (M. Jarry).

t	p	Q		
291,6	51,3	10,821		
316,8	122,5		Moy....	10,777
316,8	122,5	10,734		
326	198,6			

$AgBr, 3AzH^3$ (M. Jarry).

t	p	Q		
287	131	9,149		
293	182			
287	131	9,266	Moy....	9,201
296	214			
293	182	9,189		
296	214			

$AzH^4Cl, 3AzH^4$ (M. Troost).

t	p	Q		
257	395	9,048		
260	485			
260	485	8,267		
262,2	555			
262,2	555	7,865		
267	730		Moy....	8,256
267	730	8,293		
273	1035			
273	1035	9,580		
276	1255			
273	1035	6,387		
278	1415			

$AzH^4Cl, 6AzH^3$

t°	p mm	Q Cal		
237	580	5,131		
240	665			
240	665	7,274		
241,9	750			
241,9	750	6,235	Moy....	5,676
244,4	835			
244,4	835	5,335		
248	980			
248	980	4,405		
252	1130			

AzH^4Br, AzH^3 (M. Troost).

t°	p mm	Q Cal		
246	90	8,530		
249	110			
249	110	6,915		
254	145			
254	145	5,446	Moy....	7,511
263	210			
263	210	6,107		
266,5	245			
266,5	245	6,860		
270	290			

$AzH^4Br, 3AzH^3$ (M. Troost).

t°	p mm	Q Cal		
250	180	4,328		
258,5	240			
258,5	240	6,484		
264	300			
264	300	10,505		
268	405			
268	405	9,896	Moy....	7,390
273	570			
273	570	8,380		
280	840			
280	840	4,479		
282,8	910			

$AzH^4Br, 6AzH^3$ (M. Troost).

241	540			
		Cal		
245,2	655	5,371		
245,2	655			
247,5	690	2,718		
247,5	690		Moy....	4,397
251,2	830	6,343		
251,2	835			
254,2	900	3,157		

AzH^4I, AzH^3 (M. Troost).

246	10			
		Cal		
259	20	6,723		
259	20			
267,2	38	10,703		
267,2	38			
273	57	10,092		
273	57			
282	100	9,516		
282	100		Moy....	9,545
292	180	9,678		
292	180			
300	280	9,574		
300	280			
308	455	11,097		
308	455			
323	940	9,523		

$AzH^4I, 3AzH^3$ (M. Troost).

246	130			
		Cal		
254	150	2,211		
254	150			
263,2	235	6,453		
263,2	235			
268	290	6,113		
268	290			
273	380	7,845		
273	380		Moy....	5,883
282,9	580	6,528		
282,9	580			
287,6	700	6,442		
287,6	700			
292,5	840	6,194		
292,5	840			
298	995	5,300		

$AzH^4I, 6AzH^3$ (M. Troost).

241°	435mm	4,765 Cal	
248	510		
248	510	3,901	
251,8	575		
251,8	575	3,956	
256	655		Moy.... 4,359
256	655	5,071	
260,2	770		
260,2	770	5,233	
268	1035		
268	1035	3,228	
277,7	1415		

$3HgI^2, 4AzH^3$ (M. Maurice François).

348°	39mm	12,594 Cal	
358	65		Moy.... 12,647
358	65	12,700	
368	107		

$HgI^2, 2AzH^3$ (M. Maurice François).

328°	219mm	11,026 Ca	
338	362		
338	362	11,801	Moy.... 10,804
348	601		
348	601	9,587	
353	732		

$CdCl^2, 6AzH^3$ (MM. Lang et Rigaut).

325°	511mm	8,255 Cal	
333	696		
325	511	6,434	
332	631		
332	361	13,097	Moy.... 9,121
334	711		
334	711	9,692	
336	776		
325	511	8,131	
338	831		

$NaCl, 5AzH^3$ (M. Joannis).

t°	p	Cal		
249	777	5,360		
252,2	892			
252,2	892	7,001		
255,5	1074			
249	777	6,194	Moy..	6,853(1)
255,5	1074			
252,2	892	8,412		
258	1305			
249	777	7,301		
258	1305			

Les courbes de tension de dissociation de tous ces composés ammoniacaux sont analogues, ainsi qu'Isambert l'avait remarqué le premier, aux courbes des tensions maxima de vapeurs. M. Matignon en a déduit la note suivante (2) :

« Le rapport $\frac{Q}{T}$ (Q quantité de chaleur moléculaire dégagée, T température absolue) ne varie pas sensiblement quand les températures correspondent à une même pression de dissociation égale à 760^{mm}, oscillent entre $+285°$ et $+453°$, constance d'autant plus remarquable que la détermination expérimentale des pressions de dissociation est fort délicate et que, d'autre part, les chaleurs de combinaison ont été mesurées à la température ordinaire et non à la température de dissociation.

	Q.	T.	$\frac{Q}{T}$
$ZnCl^2, 4AzH^3 + 2AzH^3$	11	332	0,033
$ZnCl^2, 2AzH^3 + 2AzH^3$	11,9	363	0,033
$CaCl^2, 4AzH^3 + 4AzH^3$	9,9	305	0,032

(1) Ces nombres établiraient une certaine analogie entre NaCl, $5AzH^3$ et $AzH^4Cl + 3$ ou $6(AzH^3)$.

(2) *Comptes rendus*, t. CXXVIII, p. 103; 9 avril 1899.

	Q.	T.	$\frac{Q}{T}$.
$CaCl^2$, $2AzH^3 + 2AzH^3$	10,29	315	0,032
$CaCl^2 + 2AzH^3$	14,03	453	0,031
$2AgCl$, $3AzH^3 + 3AzH^3$	9,5	293	0,033
$2AgCl + 3AzH^3$	11,58	341	0,0329
$MgCl^2$, $2AzH^3 + 4AzH^3$	13,07	415	0,0315
$LiCl$, $3AzH^3 + AzH^3$	8,88	285	0,031
$LiCl$, $2AzH^3 + AzH^3$	11,01	332	0,033
$LiCl$, $AzH^3 + AzH^3$	11,6	357	0,032
$LiCl + AzH^3$	11,98	386	0,031

« On retrouve ici une loi analogue à la loi de Trouton relative aux chaleurs de vaporisation des liquides et à leurs températures absolues d'ébullition sous une même pression. Comme cette dernière, dont elle n'est d'ailleurs qu'une extension au cas de la dissociation des systèmes hétérogènes, elle peut se déduire immédiatement de la formule de Clapeyron. »

L'expression $\frac{Q}{T}$ représente la *variation d'entropie* correspondant à la réaction chimique s'effectuant sous la pression atmosphérique d'une façon réversible.

En tenant compte de ce fait, la loi qui précède prend la forme suivante : *Quand des systèmes semblables se dissocient avec une même pression de dissociation, la variation d'entropie est la même.*

Déjà, M. Le Chatelier avait pu conclure, en 1887 (1), que, « dans le phénomène de dissociation simple, le quotient, par la température absolue de dissociation sous la pression atmosphérique, de la chaleur latente de décomposition mesurée à la même température et rapportée à la volatilisation d'un poids moléculaire du corps gazeux, est une quantité constante ». Pour ce quotient, qu'il met

(1) *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques.*

sous la forme $\frac{L}{T}$, il trouve :

0,0278 ($ZnCl^2$, $6AzH^3$),
0,0287 (CaI^2, $6AzH^3$),
0,0291 ($AgCl$, $3AzH^3$),
0,030 ($CaCl^2$, $8AzH^3$).

nombres très peu différents de ceux de M. Matignon, et dans le cas des tensions de vapeurs,

0,021 à 0,022 (11 corps, Pb, S, etc.),
0,022 à 0,023 (8 corps, Br, SO^2, etc.),
0,023 à 0,026 (4 corps, H^2O, etc.),
0,026 à 0,030 (3 corps, O, Az).

Il résumait son Travail en ces quelques lignes :

« Parmi les applications rigoureuses faites jusqu'ici de la Thermodynamique à la Chimie, se trouve la formule des tensions de vapeurs établie par Clapeyron, complétée par Clausius, étendue par Thomson aux phénomènes de dissociation simple (carbonate de chaux, hydrure de palladium), par MM. Mallard et Le Chatelier, aux transformations dimorphiques. »

Il y a deux ans, M. Demerliac (1) montrait que cette même formule de Clapeyron s'appliquait aussi exactement au cas de la fusion.

Je l'ai appliquée aux combinaisons obtenues avec les amines par MM. Jarry et Tombeck; elle donne les nombres suivants :

$AgCl, AzH^2, CH^3$ (M. Jarry).

		$\frac{31}{1000}$ Q.		
319°,5	235mm	12,973 Cal		
324	312			
324	312	13,536	Moy. : 13,626 Cal	$\frac{Q}{T} = 0,040$
334	585			
334	585	14,370		
338	755			

(1) Demerliac, *Recherches sur l'influence de la pression sur la température de fusion*. Thèse, Paris.

$AgBr, AzH^2, CH^3$ (M. Jarry).

292,5	52	12,137	Moy. : 12,722	$\frac{Q}{T} = 0,039$
293,5	58			
292,5	52	13,307		
318,2	290			

AgI, AzH^2, CH^3 (M. Jarry).

298,5°	300 mm	13,003 Cal	Moy. : 12,701 Cal	$\frac{Q}{T} = 0,0$
307	550			
302,5	403	12,771		
307	550			
307	550	12,328		
311	713			

$2AgI, AzH^2, CH^3$ (M. Jarry).

292	34	6,754	
307	60		
307	60	9,561	
320,5	116		
320,5	116	8,227 (1)	
338	228		

$ZnI^2, (C^6H^7Az)^2$ (M. Tombeck).

		$\frac{93}{1000}$ Q.		
336	147,5	9,835	Moy. : 9,630	$\frac{Q}{T} = 0,025$
348	245			
348	245	10,095		
356	340			
356	340	10,774		
364	475			
364	475	9,181		
373	645			
373	645	8,266		
384	887,5			

(1) Ces nombres ne permettent pas de calculer $\frac{Q}{T}$ en prenant pour T un nombre évidemment trop faible, 338°, et pour Q le nombre le plus fort $9^{Cal},561$, $\frac{Q}{T} = 0,028$.

$CdI^2, (C^6H^7Az)^2$

(M. Tombeck).

Ce composé se présente sous deux états (solide et liquide).

Composé solide.

293	20	7,500
318	55	
378	235	3,901
398	305	
398	305	4,502
415	385	
446	555	4,704
439	510	
450	580	5,083
456	625	

le composé fond.

Composé liquide.

457	570	9,213
463	650	
463	650	7,600
470	735	
470	735	9,179
475	815	

le composé est surfondu.

443	445	7,139
428	335	
428	335	9,106 (1)
405	182,5	

(1) Ces nombres de calories sont bien différents les uns des autres; avec $9^{Cal},213$, $\frac{Q}{T} = 0,025$.

Bromure de cadmium et aniline

$CdBr^2(C^6H^7Az)^2$

(M. Tombeck).

t°	p mm	Q Cal			
292	15	10,336			
315	55				
315	55	10,786			
340	195				
340	195	12,179			
348	275				
348	275	7,562	Moy. :	10,209	$\frac{Q}{T} = 0,028$
354	355				
354	355	10,170			
366	570				
366	570	10,647			
373	750				
373	750	9,984			
376	835				

Bromure de zinc et orthotoluidine

$ZnBr^2(C^7H^9Az)^2\alpha$ (M. Tombeck).

t°	p mm	$\frac{Q}{1000}$			
288	5	10,674			
334	65				
334	65	11,504			
353	165				
353	165	9,473	Moy. :	9,186	$\frac{Q}{T} = 0,022$
373	340				
373	340	8,386	avec	11,504	$\frac{Q}{T} = 0,028$
385	483,5				
385	483,5	7,652			
393	592,5				
393	592,5	7,426			
408	840				

Iodure de cadmium et pyridine

$CdI^2(C^5H^5Az)^2$ (M. TOMBECK).

t°	p mm	$\frac{p}{1000}$ Cal			
306	37,5	9,981			
326	102,5				
326	102,5	10,200			
352	327,5		Moy. :	10,228	$\frac{Q}{T} = 0,027$
352	327,5	10,122			
363	507,5				
363	507,5	10,610			
373	752,5				

Iodure d'argent et picoline

$2AgI, 3(C^6H^7Az)$.

304	42,5	9,729			
333	172,5				
333	172,5	8,097			
356	380		Moy. :	8,822	$\frac{Q}{T} = 0,024$
356	380	8,194			
363	475		avec	9,729	$\frac{Q}{T} = 0,026$
363	475	8,859			
373	660				
373	660	9,231			
380	830				

Que conclure de ce qui précède?

1° Les sels haloïdes combinés avec l'ammoniac et les amines donnent, par la formule de Clapeyron, des résultats certainement plus satisfaisants que le carbonate de chaux.

2° Cependant, dans la plupart des cas, comme le phénomène de dissociation est extrêmement lent, les mesures de tension publiées n'ont pas une exactitude suffisante.

3° Les mesures de température, pour les raisons qu'en a données Isambert, sont souvent aussi un peu incertaines.

4° Les écarts les plus considérables se remarquent

presque toujours pour les températures extrêmes, surtout lorsque, pour ces températures, la tension est beaucoup plus faible, ou bien beaucoup plus forte que la pression atmosphérique. Ce fait tient peut-être simplement à des fuites à peu près inévitables des appareils, lorsque l'expérience se prolonge.

Désirant reprendre cette étude, je me suis adressé à une série de sels haloïdes dont les combinaisons ammoniacales n'avaient pas encore été décrites. Je pensais que les sels haloïdes du lithium ne manqueraient pas d'en fournir un grand nombre, étant données, d'une part, les analogies de ce métal avec les alcalino-terreux et, d'autre part, sa monovalence qui le rapproche de l'argent.

Je me suis attaché spécialement :

A opérer avec des sels haloïdes parfaitement purs et secs, à mesurer les températures avec exactitude et à les maintenir constantes pendant plusieurs heures, quelquefois pendant plusieurs jours;

A lire les tensions au cathétomètre, en les choisissant de préférence au voisinage de la pression atmosphérique;

Enfin, à déterminer les chaleurs de formation avec toutes les précautions possibles et notamment en tenant compte de l'état de combinaison réel de la substance dissoute, laquelle n'a jamais exactement, puisqu'elle est dissociable, la composition normale.

SECONDE PARTIE.

(EXPÉRIMENTALE.)

Chlorure de lithium et ammoniac.

Bien sec et bien pur, le chlorure de lithium forme avec l'ammoniac quatre composés.

Préparation du chlorure. — Ce chlorure s'obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur le carbonate.

J'ai pris du carbonate de lithium déjà purifié. Je l'ai dissous (1) dans l'eau traversée par un courant de gaz carbonique. La solution portée à l'étuve donne des cristaux qui achèvent de se dessécher sur une plaque poreuse. Après deux cristallisations successives, l'analyse (par le sulfate) a fourni les résultats suivants :

$0^{gr},2089$ de carbonate contenaient $0^{gr},0843$ de lithine.
$0^{gr},3384$ » $0^{gr},1362$ »

c'est-à-dire :

40,18 et 40,26 pour 100.
Moyenne 40,22 pour 100.

Théoriquement, il faudrait 40,54 pour 100.

C'est ce carbonate que j'ai pris pour toutes les combinaisons obtenues avec l'ammoniac et les amines.

Je l'ai dissous dans l'acide chlorhydrique pur; j'ai évaporé la solution et, après l'avoir filtrée, je l'ai versée dans un flacon taré et jaugé d'avance. Le flacon plongeant dans un bain d'huile chauffé, j'ai fait passer dans la solution : d'abord un courant d'H sec et pur, puis, dès que les cristaux apparaissaient, un courant d'acide chlorhydrique bien sec. Les cristaux se déposaient lorsque la température du bain d'huile était voisine de +180°. Les cristaux une fois formés et secs, pendant que le ballon se refroidissait, un courant d'azote, bien sec aussi, chassait les dernières traces d'acide chlorhydrique. L'augmentation du poids du ballon indiquait exactement le poids de chlorure formé; je tenais compte évidemment de la différence provenant de ce que le ballon était pesé, d'abord plein d'air, puis plein d'ammoniac.

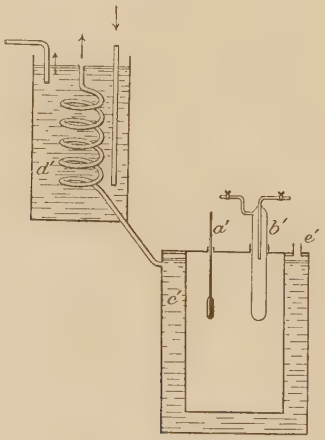
Propriétés. — Le chlorure ainsi obtenu est blanc, très déliquescent et se détache difficilement du ballon. Dans

(1) 25^{gr} de carbonate se dissolvent facilement dans un litre.

un mélange réfrigérant, il absorbe très rapidement l'ammoniac; vers 180°, il abandonne tout l'ammoniac absorbé (on retrouve en effet le même poids de chlorure qu'avant l'absorption). Il se présente alors à l'état de poussière fine et très poreuse, peut se combiner avec les amines, jouit d'une réversibilité que la moindre variation de température met en évidence.

Appareils pour obtenir des températures constantes pendant un temps assez long. — Deux étuves m'ont

Fig. 2.



a' thermomètre,
b' tube contenant le corps soumis à l'expérience,
c' enveloppe contenant le liquide,
d' serpentin et réfrigérant,
e' ouverture pour introduire le liquide.

permis de garder la constance de température pendant plusieurs heures et même pendant plusieurs jours.

Pour les températures de +10° à +60° j'ai eu recours à l'étuve d'Arsonval.

Pour les températures de +60° et au-dessus, j'ai employé une étuve à vapeur de liquide bouillant (*fig.* 2), étuve cylindrique à double paroi, communiquant avec un ser-

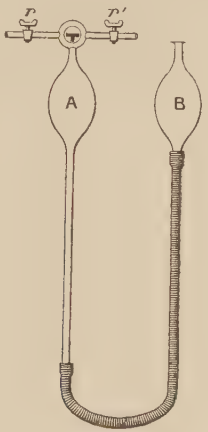
pentin entouré d'un réfrigérant. Différents mélanges d'alcool et d'eau donnaient des températures assez variées et constantes pour chaque expérience. Le couvercle de cette étuve est mobile et percé de deux trous.

J'ai pris les thermomètres les plus précis possible et quelquefois le thermomètre à centièmes de degré. Comme la constance de la tension était généralement assez lente à s'établir, la température marquée par le thermomètre était bien celle du composé qui se dissociait.

Appareil pour faire le vide. — J'ai modifié un peu la pompe d'Alvergniat dont Isambert s'était servi pour mesurer les tensions de dissociation.

Je me suis fait faire des pompes plus petites (*fig.* 3); le robinet à trois voies se maniait mieux et deux robinets

Fig. 3.



R robinet à trois voies mettant directement en communication la boule A et le composé dissociable;

r' robinet permettant la sortie du gaz, r la rentrée;

B boule mobile reliée au tube en verre de la boule A par un tube de caoutchouc.

étaient supprimés, ce qui diminuait les fuites; des tubes en plomb étaient mastiqués à la pompe, l'un communi-

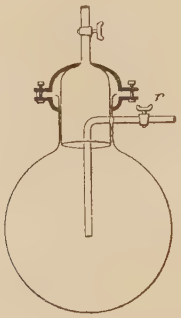
quant avec le corps à étudier, l'autre avec un laveur contenant de l'acide sulfurique et dont la différence de poids indiquait le gaz sorti à chaque expérience. Une règle graduée entre les deux branches de la pompe était lue par un cathétomètre dont le vernier accusait les $\frac{1}{20}$ de millimètre.

Appareil contenant le chlorure dissociable. — Quant à l'appareil contenant le chlorure dissociable, j'ai dû le modifier plusieurs fois.

J'avais pris d'abord un flacon à deux tubulures; il présentait deux inconvénients : comme le chlorure était très déliquescent, le changement de bouchon suffisait pour que le corps fût altéré; de plus, le chlorure ammoniacal, le premier étudié, $LiCl, 4AzH^3$, avait, à la température du laboratoire, une tension de dissociation supérieure à la pression atmosphérique : il fallait attacher le bouchon avec des fils de fer.

Je remplaçais le ballon à deux tubulures par le ballon dont Chancel s'était servi pour la mesure des densités, j'y

Fig. 4.



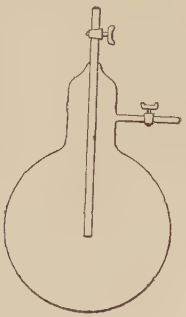
Ballon Chancel. — Robinet r et collier ajoutés.

ajoutais un robinet sur le tube latéral et un collier pour fixer le bouchon (*fig.* 4).

Le composé s'altérait encore, le collier étant insuffisant; de plus, il était assez difficile de faire tourner le bouchon intérieur pour ouvrir ou fermer la communica-

tion avec la source de gaz. J'ai eu alors recours à l'appareil suivant (*fig.* 5), dont le bouchon n'est plus mobile et qui porte deux robinets à bords relevés (robinets que

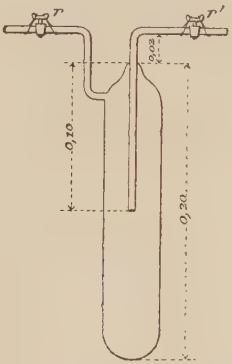
Fig. 5.



M. Joannis a bien voulu me faire connaître), ce qui permet de les mieux fixer au ballon.

Les pesées se faisaient très facilement; on pouvait interrompre ou rétablir à volonté le passage du gaz; la ten-

Fig. 6.



, obinets de verre à bords relevés et placés horizontalement.

sion du composé restait constante pendant plusieurs heures.

Sous cette forme pourtant, il ne pouvait pas entrer dans

les deux étuves; il n'y avait plus qu'à adopter (*fig.* 6) la forme du tube à essai, mais l'ébullition y devenait plus difficile; un fil de platine introduit dans le tube a fait disparaître ce dernier inconvénient.

Gaz ammoniac sec et pur. — Je préparais d'abord le gaz ammoniac par le chlorhydrate et la chaux : une bombe à ammoniac liquéfié m'a fourni ensuite tout le gaz nécessaire. Celui-ci, pour arriver sur le chlorure, traversait un flacon laveur à mercure et trois colonnes à potasse caustique. Entre l'appareil contenant le composé et le tube amenant le gaz en dehors du laboratoire, se trouvait un tube à potasse fondue, afin que la moindre trace de vapeur d'eau ne pût se fixer sur le composé.

Dosages. — J'ai dosé le lithium du chlorure comme celui du carbonate, c'est-à-dire par le sulfate; l'ammoniac de deux manières : par le procédé alcalimétrique et par une simple pesée du sulfate d'ammoniaque obtenu à la sortie de la pompe.

Chaleur de dissolution de LiCl *dans l'eau.* — J'ai pris du chlorure de lithium dont l'analyse indiquait 35,20 pour 100 de lithine au lieu de 35,29 pour 100 que demandait la théorie. J'ai versé $2^{gr},325$ de ce chlorure dans 220^{cc} d'eau; le thermomètre à centièmes de degré a marqué les températures suivantes :

$13,765^{o}$
13,76
13,76
13,755
13,755
13,75
15,76
15,73
15,69
15,65
15,615
15,58

La masse en eau du calorimètre et du thermomètre était $6^{gr},99$; la chaleur de dissolution moléculaire (4^{lit}) a été $8^{Cal},427$. Thomson (1) avait déjà trouvé 8,40.

Action de LiCl *en dissolutions étendues sur l'ammoniaque.* — En dissolutions étendues, le chlorure de lithium est sans action sur l'ammoniaque. Les chlorures ammoniacaux sont donc entièrement dissociés par une quantité d'eau correspondant à 2^{lit} pour Li (soit 4^{lit} pour LiCl, et 2^{lit} pour AzH^3). Je l'ai vérifié en ajoutant à LiCl (4^{lit}), successivement de 1 à 5 molécules de AzH^3 (2^{lit}).

La première molécule a donné		+ 0,067
La deuxième	$\frac{1}{2}$ molécule	— 0,057
	$\frac{1}{2}$ molécule	— 0,060
La troisième		+ 0,052
La quatrième		+ 0,050
La cinquième		+ 0,007

L'effet thermique est nul.

$LiCl, AzH^3$. — Ce composé, blanc, peu volumineux, se forme toutes les fois que l'on fait absorber AzH^3 par LiCl rigoureusement pur et sec, à une température supérieure à + 85°, à la pression atmosphérique, ou bien que l'on maintient les composés qui suivent à plus de + 85°, en laissant l'ammoniac se dégager.

Trois expériences m'ont donné sa chaleur de dissolution moléculaire (6^{lit}).

Première expérience à + 12° :

$o^{gr},946$ LiCl
$o^{gr},336$ AzH^3 } d'après l'analyse de la solution

formule du composé :

$$LiCl\ 0,9\ AzH^3$$

ou

$LiCl, AzH^3 + 0,1\ LiCl$..... $+ 5^{Cal},333$

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 218.

Deuxième expérience à + 14° :

$1^{gr},636$ Li Cl
$0^{gr},661$ AzH^3
Li Cl, 1,01 AzH^3

ou

$LiCl, AzH^3 + 0,02\,LiCl, 2\,AzH^3$ ..... + $5^{Cal},407$

Troisième expérience à + 13°,5 :

$1^{gr},28$ Li Cl
$0^{gr},62$ AzH^3
Li Cl, 1,20 AzH^3

ou

$LiCl, AzH^3 + 0,25\,LiCl, 2\,AzH^3$ ..... + $5^{Cal},333$
Moyenne ..... + $5^{Cal},358$

Le calcul s'achève de la manière suivante :

	Cal
Li Cl sol. + Aq.....	8,427
AzH^3 gaz. + Aq.....	8,8
	17,227
Li Cl, AzH^3 sol. + Aq.....	5,358
	11,869

pour chaleur de fixation de la première molécule de AzH^3 sur le chlorure.

Les tensions de dissociation ont été mesurées avec soin pour quatre températures.

Température absolue.	Tension correspondante.
	mm
+ 361°	256
+ 369	367
+ 382,2	646
+ 392	975

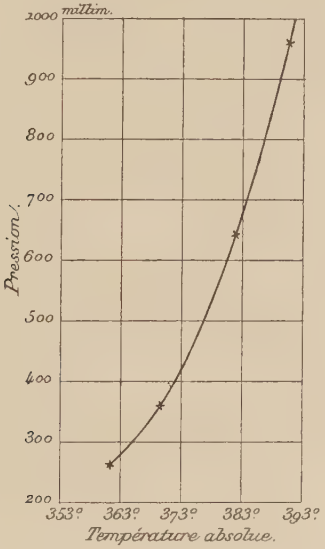
Appliquée à ces températures et à ces tensions, la for-

mule de Clapeyron donne :

	Cal
de 361° à 369°	11,869
» à 382,2	11,922
» à 392	11,956
569 à 382,2	11,928
382 à 392	11,982

nombres bien concordants avec le résultat expérimental; le rapport $\frac{Q}{T} = 0,031$, et l'on a la courbe suivante (*fig. 7*) :

Fig. 7.



$LiCl, 2AzH^3$. — Corps blanc, peu volumineux aussi. Il se produit toutes les fois que l'on fait absorber AzH^3 par LiCl entre $+60°$ et $+85°$, ou bien en maintenant les composés suivants entre ces deux températures.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (8^{lit}) est $+2^{Cal},668$; elle a été donnée à $+18°,5$, par le composé $LiCl, 2AzH^3$ contenant $1^{gr},70$ LiCl et $1^{gr},36$ AzH^3 (analyse de la solution).

D'où

	Cal
LiCl sol. + Aq.....	8,427
2AzH³ gaz.+ Aq.....	17,6
	26,027
LiCl, 2AzH³ sol. + Aq.....	2,668
	23,359
pour chaleur de fixation de 2AzH³ sur LiCl; et comme une molécule de AzH³ donne...	11,869
il reste.....	+11,490

pour la fixation de la seconde molécule; ce nombre est très voisin du précédent, quoiqu'un peu plus faible.

Les tensions de dissociation ont été encore mesurées pour quatre températures.

Température absolue.	Tension en millimètres.
341°,8.....	373
350.....	558
356.....	739
362,2.....	980

Par la formule de Clapeyron on a, de

	Cal
+ 341°,8 à 360°,.....	11,628
341,8 à 356.....	11,643
» 362,2.....	11,617
350 à 356.....	11,546
» 362,2.....	11,583
356 à 362,2.....	11,601

nombres encore concordants avec le résultat expérimental 11,490.

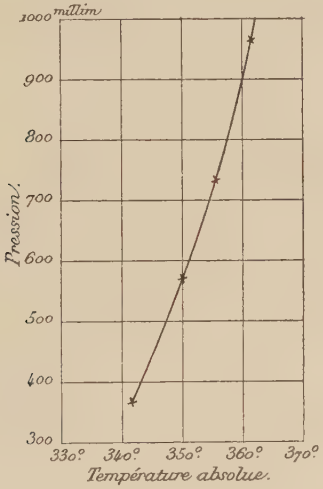
$\frac{Q}{T} = 0,032$, d'où la courbe des tensions (*fig.* 8) :

LiCl, 3AzH³. — Blanc et plus volumineux que les deux précédents, il se forme entre + 15° et + 60°. C'est celui que j'ai pu étudier avec le plus de soins afin d'établir la concordance presque parfaite entre les résultats que l'on

obtient, soit par la Thermochimie, soit par les formules de Clapeyron, de Dupré et de Bertrand

J'avais d'abord préparé le composé $LiCl, 4AzH^3$; je l'ai laissé se dissocier en continuant à faire passer l'ammoniac

Fig. 8.



sur le composé maintenu à une température variant entre $+15^\circ$ et $+18^\circ$.

J'ai opéré sur $2^{gr},81$ de composé qui contenait (d'après l'analyse de la solution)

$$1^{gr},28\ LiCl, \qquad 1^{gr},53\ AzH^3,$$

ce qui conduit à la formule

$$LiCl, 2,99AzH^3,$$

ou

$$LiCl, 3AzH^3 + 0,01\,LiCl, 2AzH^3;$$

la température étant $+13^\circ,5$, j'ai obtenu pour chaleur de

dissolution moléculaire (10^{lit}) $+ 0^{Cal},372$.

	Cal
Li Cl sol. + Aq	8,427
3 Az H³ gaz. + Aq	26,4
	34,827
Li Cl, 3 Az H³ sol. + Aq	0,372
	34,455
pour chaleur de fixation de 3 Az H³ sur Li Cl, et comme les deux premières molécules de Az H³ donnent	23,359
il reste	11,096

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

Dans quatre séries d'expériences j'arrivai aux mêmes tensions de dissociation

320 mm	à	+ 316°
473	à	+ 323
790	à	+ 333

En me servant de ces trois nombres j'ai calculé les constantes de la formule de Dupré $\log p = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma \log T$. Appliquée à la dissociation de Li Cl, 3 Az H³,

$$\alpha = -2328,76863,$$
$$\beta = 1,05094,$$
$$\gamma = 7,24765$$

En prenant seulement les pressions 320^{mm} et 790^{mm} correspondant aux temp. + 316° et + 432°, j'ai aussi calculé les constantes de la formule de Bertrand :

$$p = G\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50},$$
$$\lambda = 83,182,$$
$$\text{et } G = 9,1387721.$$

J'ai cherché avec ces deux formules et celle de Clapeyron les tensions qui devaient correspondre à des températures inférieures et supérieures. J'ai obtenu :

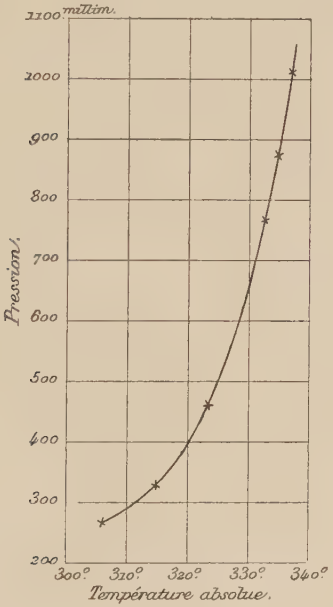
A + 30°,8 par la formule de Clapeyron, 177^{mm}.

A + 306° par les formules de Dupré et Bertrand la même tension, 177^{mm}.

A + 338° par les mêmes formules 1011^{mm}.

Les mesures directes ont fourni les deux mêmes tensions

Fig. 9.



à ces mêmes températures. Avec les températures et les tensions suivantes à :

+ 305°,8	177 mm
316	320
323	473
333	790
335,2	882
338	1011

la formule de Clapeyron donne de

			Cal
+ 305°,8	à	+ 316°.....	11,11
316	à	323.....	11,27
»		333.....	11,07
323	à	333.....	10,92
333	à	335,2.....	11,08
333	à	338.....	11,01

nombres très rapprochés du résultat expérimental 11,096.

$\frac{Q}{T} = 0,033$. — Deux expériences, une seule même, bien faites au voisinage de 760^{mm} suffisent pour tracer la courbe de dissociation (*fig.* 9); on trouvera facilement par le calcul tous les points de la courbe que l'on voudra.

$LiCl, 4AzH^3$. — C'est le composé saturé et je n'ai pas obtenu de combinaison telle que $LiCl, 5AzH^3$, même en employant l'ammoniac liquéfié.

Le chlorure absorbe rapidement 4 molécules de gaz ammoniac à la température de (— 18°) obtenue par un mélange de glace et de sel marin et donne un composé blanc très volumineux.

J'ai préparé plus de cent fois ce composé :

gr 20,9	de chlorure absorbaient	gr 29,825	d'AzH^3; pour $4AzH^3$ il aurait fallu	gr 33,44
7,317	»	10,819	»	11,68
2,375	»	3,15	»	3,80
1,185	»	1,775	»	1,81
1,295	»	2,	»	2,08
1,99	»	3,16	»	3,20
0,975	»	1,53	»	1,56
1,98	»	3,16	»	3,27
2,03	»	3,21	»	3,28
1,08	»	1,46	»	1,60

L'ammoniac chassé par un courant d'azote sec pendant que j'élevais la température du composé, je retrouvais le même poids de chlorure.

La chaleur de dissolution de $LiCl, 4AzH^3$ à + 11° dans

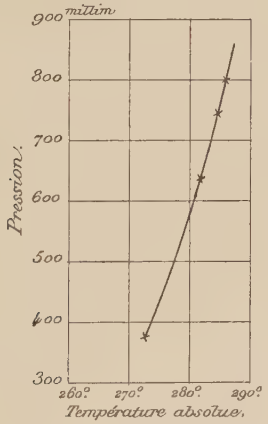
10^{lit} est $+ 0^{Cal},245$; elle a été fournie par un corps de formule $LiCl, 3,99\,AzH^3$ contenant à l'analyse de la solution $1^{gr},86$ de chlorure et $2^{gr},97$ d'AzH^3.

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. + Aq	8,427
$4\,AzH^3$ gaz. + Aq	35,2
	43,627
$LiCl, 4\,AzH^3$ sol. + Aq	0,245
	43,382
pour fixation des 4 molécules de AzH^3 sur $LiCl$, les 3 premières molécules dégagent	34,455
Il reste	8,927

pour chaleur de fixation de la quatrième molécule.

Fig. 10.



Les tensions de dissociation (1) observées expérimentalement sont, à :

	mm
$+ 273°$	384
282	640
285,74	754
287,5	800

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CXXVII, p. 369.

ce qui donne, de

	Cal
+ 273° à 282°.....	+ 8,647
273 à 285,74.....	8,927
273 à 287,5.....	8,597
282 à 287,5.....	8,285

Le rapport $\frac{Q}{T} = 0,03$. La *fig.* 10 représente la courbe de dissociation.

Les quatre molécules d'Az H^3 fixées dégagent successivement :

	Cal		Cal
Première....	11,869	avec la variation d'entropie.....	0,031
Deuxième...	11,490	»	0,032
Troisième...	11,096	»	0,033
Quatrième...	8,927	»	0,031
Total.....	43,382		

La variation d'entropie est presque la même, mais la chaleur dégagée diminue à mesure que de nouvelles molécules s'ajoutent; en même temps la stabilité du composé diminue et les tensions deviennent plus grandes pour une même température. La formule de Clapeyron donne constamment des résultats qui concordent avec les données thermochimiques directes.

Hydrates.

Li Cl, H^2O. — J'ai aussi préparé un des trois hydrates découverts par Bogodorosky (1). Ces trois hydrates sont :

Li Cl, H^2O	se décomposant à.....	+ 29°
Li Cl, 2 H^2O	»	+ 98
Li Cl, 3 H^2O	»	+ 115

J'ai évaporé et laissé se dessécher ensuite sous cloche une dissolution de chlorure de lithium dans l'eau. J'en ai recueilli un hydrate blanc et d'aspect miroitant.

(1) *Journal de la Société chimique*, 1893 (Saint-Pétersbourg).

1^{gr}, 7384 dissous dans l'eau ont donné à l'analyse 1^{gr}, 2224 de chlorure et par différence 0^{gr}, 5160 de H^2O.

L'hydrate est donc exactement de formule $LiCl, H^2O$; sa chaleur de dissolution moléculaire (6^{lit}) est vers $22°$, $+ 4^{Cal}$, 284.

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq.	8,427
$LiCl\,H^2O$ sol. $+$ Aq.	4,284
Il reste.....	4,143

pour chaleur de fixation de H^2O liq. sur $LiCl$; H^2O solide donnerait $+ 2^{Cal}$, 71, puisque $18^{gr}\,H^2O$ en se condensant dégagent 1^{Cal}, 43.

Des trois hydrates de bromure de lithium que Bogodorosky a préparés

$LiBr, H^2O$ se décomposant à....	$+ 21°,5$
$LiBr, 2H^2O$	»	$+ 44$
$LiBr, 3H^2O$	»	$+ 80$

j'ai obtenu le deuxième vers $+ 29°$.

J'en ai recueilli 2^{gr}, 1485 qui contenaient à l'analyse 1^{gr}, 5327 de bromure et par différence 0^{gr}, 6518 H^2O. Ce composé était blanc et miroitant; il avait bien pour formule $LiBr, 2H^2O$. Sa chaleur de dissolution (8^{lit}) est de 1^{Cal}, 593 (1).

D'où

	Cal
$LiBr$ sol. $+$ Aq.....	11,35
$LiBr, 2H^2O$ sol. $+$ Aq.....	1,593
Il reste.....	9,757

pour fixation de $2H^2O$ liq. sur $LiBr$, soit par molécule 4^{Cal}, 878, nombre plus grand que celui que fournirait la chaleur de fixation de $2H^2O$ sur $LiCl$, puisque H^2O sur

(1) A. Bodisko a trouvé $+ 1^{Cal}$, 300 (*Bull. Soc. Chim. russe*, 1893, n° 4).

LiCl dégage $4^{Cal},143$. $2H^2O$ sol. donneraient $+6^{Cal},987$; soit, par molécule, $+3^{Cal},449$.

La chaleur de fixation de H^2O gazeuse sur LiCl est $+13^{Cal},803$.

En effet,

	Cal
LiCl sol. + Aq.....	8,427
H^2O gaz. + Aq.....	9,66
	18,087
LiCl, H^2O sol. + Aq.....	4,284
Il reste.....	13,803

pour chaleur de fixation de H^2O gaz sur LiCl.

La chaleur de fixation de H^2O gaz sur LiBr est $+14^{Cal},538$; en effet, on a, de même :

	Cal
LiBr sol. + Aq.....	11,35
$2H^2O$ gaz + Aq.....	19,32
	30,67
LiBr, $2H^2O$ sol. + Aq.....	1,593
	29,077

pour chaleur de fixation de $2H^2O$ gaz sur LiBr; pour une molécule, $14^{Cal},538$.

Ces deux nombres (13,803 et 14,538) sont très voisins de ceux que j'ai obtenus avec une molécule de gaz ammoniac (1) ou d'amine.

J'ai calculé cette même chaleur pour les hydrates suivants en me servant des Tables que M. Berthelot donne dans sa *Thermochimie* (t. II) :

				Cal		
NaBr, $2H^2O$ sol.	$2H^2O$ gaz	dégag.	en se fixant	23,47	H^2O gaz	11,73
NaI, $2H^2O$	»	»	»	24,62	»	12,31
$CaCl^2$, H^2O	»	»	»	»	»	15,29
$CaCl^2$, $6H^2O$	»	$6H^2O$	»	79,74	»	13,29
$CaBr^2$, $6H^2O$	»	»	»	83,56	»	13,93
CaI^2, $8H^2O$	»	$8H^2O$	»	103,25	»	12,91

(1) *Voir* p. 67 et 76.

				Cal		
$SrCl^2, 2H^2O$ sol.	$2H^2O$ gaz dégag.	en se fixant	27,38	H^2O gaz	13,69
$SrCl^2, 6H^2O$ »	$6H^2O$	»	76,40	»	12,73
$SrBr^2, 6H^2O$ »	»	»	81,26	»	13,84
$SrI^2, 7H^2O$ »	$7H^2O$	»	92,59	»	13,23
$BaCl^2, 2H^2O$ »	$2H^2O$	»	26,44	»	13,22
$BaBr^2, 2H^2O$ »	»	»	28,42	»	14,21
$BaI^2, 7H^2O$ »	$7H^2O$	»	84,78	»	12,11
$MgCl^2, 5H^2O$ »	$5H^2O$	»	77,45	»	15,49
$MnCl^2, 4H^2O$ »	$4H^2O$	»	53,14	»	13,03
$FeCl^2, 2H^2O$ » (1)	$2H^2O$	»	28,50	»	14,25
$FeCl, 4H^2O$ »	$4H^2O$	»	53,22	»	13,30
$CoCl^2, 2H^2O$ »	$2H^2O$	»	27,88	»	13,94
$CoCl^2, 6H^2O$ »	$6H^2O$	»	79,11	»	13,18
$NiCl^2, 2H^2O$ »	$2H^2O$	»	28,08	»	14,04
$NiCl^2, 6H^2O$ »	$6H^2O$	»	78,36	»	13,06
$CdCl^2, H^2O$ »	»	»	»	»	12,36
$CuCl^2, 2H^2O$ »	$2H^2O$	»	26,22	»	13,11
$CuBr^2, 4H^2O$ »	$4H^2O$	»	48,34	»	12,09
$AuCl^2, 2H^2O$ »	$2H^2O$	»	25,47	»	12,73
$PtCl^4, 5H^2O$ »	$5H^2O$	»	69,74	»	13,95

Il est impossible de ne pas remarquer la presque identité de tous ces nombres qui sont d'ailleurs extrêmement voisins de ceux que j'ai obtenus ou qui ont été obtenus avant moi pour la chaleur de fixation de l'ammoniac ou des amines. Cette analogie est à ce point frappante que l'on peut dire que les composés ammoniacaux *sont très semblables aux hydrates*. Il n'est, par conséquent, pas étonnant que la plupart des sels métalliques qui ont, à un si haut degré, la propriété de former des hydrates, s'unissent aussi presque tous à l'ammoniac et aux amines. Je ne sache pas cependant que jusqu'ici cette analogie ait été signalée.

(1) Pour le fer, j'ai pris les nombres qui se trouvent dans les *Comptes rendus* (*loco citato*).

II. — Bromure de lithium et ammoniac.

Comme le chlorure de lithium, le bromure rigoureusement pur et sec se combine avec le gaz ammoniac. J'ai obtenu les quatre composés suivants :

$$LiBr, AzH^3,$$
$$LiBr, 2AzH^3,$$
$$LiBr, 3AzH^3,$$
$$LiBr, 4AzH^3.$$

Préparation du bromure. — J'ai dissous le carbonate de lithium dans l'acide bromhydrique pur. Une fois la solution évaporée et filtrée, je l'ai versée dans un ballon taré d'avance. Le ballon, mis dans un bain d'huile chauffée, est d'abord traversé par un courant d'hydrogène sec, puis, quand les cristaux commencent à apparaître, c'est-à-dire encore vers $+180°$, par un courant d'HBr pur et sec. (J'obtenais un courant d'HBr constant par l'action de l'acide métaphosphorique sur le bromure de sodium ou le bromure de potassium.)

Quand le ballon se refroidit, un courant d'azote sec chasse les dernières traces d'acide bromhydrique. Une seconde pesée indique le poids de bromure produit.

Propriétés. — Ce bromure est très déliquescent, plus déliquescent que le chlorure et blanc comme lui ; il absorbe aussi très facilement l'ammoniac. La dissociation de ses composés ammoniacaux a été étudiée avec les mêmes appareils que ceux des chlorures correspondants. L'étude en est cependant plus difficile. J'ai mis toute une année pour l'achever. J'ai dû attendre quelquefois jusqu'à trente-six heures consécutives avant d'arriver à la constance de la tension à déterminer. Les résultats les plus concordants sont bien ceux qui vont de pair avec les données thermochimiques expérimentales.

Dosages. — Le lithium du bromure est dosé à l'état de sulfate.

L'AzH^3 dégagé est connu par la différence de poids du laveur à sulfate qui est entre la pompe et l'air extérieur.

L'AzH^3, dans les expériences calorimétriques, est dosé par le procédé alcalimétrique.

LiBr, AzH^3. — Ce composé se produit lorsque l'on fait passer le gaz ammoniac sur le bromure de lithium au-dessus de $+95^\circ$, ou si l'on décompose à cette même température les combinaisons suivantes. Il forme une masse de cristaux incolores plus volumineuse que le bromure.

Sa chaleur de dissolution (5^{lit}) est de $+6^{Cal},857$; elle a été donnée par $6^{gr},09$ du composé contenant à l'analyse

$5^{gr},36$ LiBr,

$0^{gr},73$ AzH^3, de formule par conséquent LiBr, 0,69 AzH^3 ou LiBr, AzH^3 + 0,43 LiBr.

La chaleur de dissolution de LiBr anhydre trouvée par M. Bodisko (1) est de $11^{Cal},35$; je l'ai vérifiée en versant $3^{gr},70$ de bromure bien sec dans 200^{cc} d'eau.

D'où

	Cal
LiBr sol. + Aq.....	11,35
AzH^3 gaz + Aq.....	8,8
	20,15
LiBr, AzH^3 sol. + Aq.....	6,857
Il reste.....	+13,293

pour chaleur de fixation de AzH^3 sur LiBr, nombre plus élevé que celui que donne AzH^3 sur LiCl ($+11^{Cal},857$) et voisin de ceux fournis par les amines, entre autres la méthylamine (2), l'éthylamine, etc.

Au-dessus de $+97^\circ$ ce composé ammoniacal fond et reste liquide jusqu'à $+170^\circ$; il abandonne entre $+170^\circ$ et

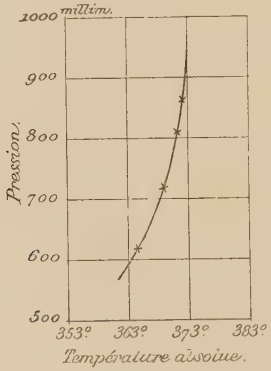
(1) *Berichte*, p. 219; 1889.

(2) *Voir* pages suivantes.

$+180^{\circ}$ tout l'ammoniac absorbé : on obtient en effet le poids du bromure initial.

Lorsque le composé est à l'état liquide, si on le laisse refroidir, il devient sirupeux et reste dans cet état à froid contenant seulement quelques cristaux de bromure provenant de la décomposition d'un peu de bromure ammoniacal. Dans cet état spécial sa chaleur de dissolution (6^{lit}) est, vers $+14^{\circ}$, $+6^{Cal},961$; je l'ai obtenue par le com-

Fig. 11.



posé $LiBr, AzH^3 + 0,17\,LiBr$, dont l'analyse accusait $5^{gr},40$ LiBr et $0^{gr},85$ AzH^3. On aurait

Cal
20,15
— 6,961
+13,189

pour chaleur de fixation de AzH^3 sur LiBr.

Les tensions de dissociation s'établissent très lentement. Voici deux nombres de la courbe

Température absolue.	Pression en millimètres.
$+368^{\circ},5$	730^{mm}
$+370^{\circ},5$	806^{mm}

J'ai calculé par la formule les tensions que la dissociation du composé aurait données à 365° et à 372°, je trouve $627^{mm},8$ et $864^{mm},6$.

La formule de Clapeyron appliquée aux deux premières mesures donne pour

Température absolue.	Pression en millimètres.	
368°,5	730^{mm}	
370°,5	806^{mm}	$13^{Cal},379$

nombre bien concordant avec le résultat expérimental.

Le rapport $\frac{Q}{T} = 0,036$. La *fig.* 11 représente la courbe de dissociation.

$LiBr, 2AzH^3$. — Ce composé, blanc et assez volumineux, se produit entre $+87°$ et $+95°$ par l'action directe de AzH^3 sur LiBr, ou bien en décomposant par la chaleur les combinaisons suivantes entre ces limites de température.

Vers $+8°$, sa chaleur de dissolution moléculaire (8^{lit}) est de $+3^{Cal},013$; elle a été donnée par $3^{gr},66$ du composé $LiBr, 2,28\,AzH^3$ ou $LiBr, 2AzH^3 + 0,4\,LiBr, 3AzH^3$; l'analyse accusant $2^{gr},50\,LiBr$, $1^{gr},16\,AzH^3$ (ce composé s'est dissous difficilement).

D'où

	Cal
$LiBr$ sol. + Aq	11,35
$2AzH^3$ gaz. + Aq.....	17,6
	28,95
$LiBr, 2AzH^3$ sol. + Aq.....	3,013
Il reste.....	25,937
pour chaleur de fixation de $2AzH^3$ sur LiBr, et comme la première molécule dégage.....	13,292
	+12,644

est la chaleur de fixation de la seconde molécule.

Les tensions de dissociation trouvées expérimentalement

sont à

Température absolue.	Pression en millimètres.
+358°.....	655^{mm}
+363°,2.....	847^{mm}

ce qui donne, par la formule de Clapeyron :

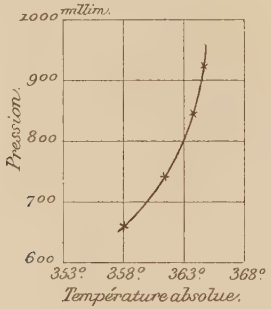
Température absolue.	Pression en millimètres.		
358°	655^{mm}	12^{Cal},742.	$\frac{Q}{T} = 0,034$.
363°,2	847^{mm}		

Les autres tensions de dissociation déduites par le calcul sont à

365°.....	924^{mm},8
360°,5.....	741^{mm},8

d'où la courbe (*fig.* 12) :

Fig. 12.



LiBr, 3 AzH^3. — Blanc et plus volumineux que le précédent, il se produit de la même manière entre + 71°,5 et + 87°.

Vers + 18° sa chaleur de dissolution moléculaire est (pour 10^{lit}) + 0^{Cal},287; elle a été obtenue par 2^{gr},843 contenant 1^{gr},729 LiBr, 1^{gr},114 AzH^3 de formule LiBr, 3,30 AzH^3 ou LiBr, 3 AzH^3 + 0,5 LiBr, 4 AzH^3.

D'où

	Cal
LiBr sol. + Aq.....	11,35
$3AzH^3$ gaz + Aq.....	26,4
	37,75
LiBr, $3AzH^3$ sol. + Aq.....	0,287
	37,463
pour fixation des trois molécules de AzH^3 sur LiBr, et comme les deux premières molécules dégagent.....	25,937
Il vient.....	11,526

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

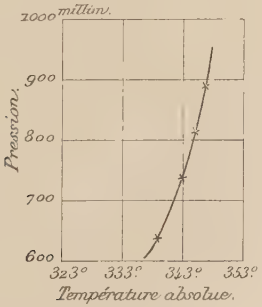
Les tensions de dissociation sont, à

Température absolue.	Pression en millimètres.
+340°.....	636^{mm}
+344°,8.....	807^{mm}

ce qui conduit, en appliquant la formule de Clapeyron, à

Température absolue.	Pression en millimètres.		
340°	636^{mm}	$+11^{Cal},510.$	$\frac{Q}{T} = 0,033,$
344°,8	807^{mm}		

Fig. 13



A + 343° le calcul donne $738^{mm},9$; à + 347° le calcul donne $898^{mm},9$, d'où la courbe (*fig.* 13).

LiBr, $4AzH^3$. — C'est un composé blanc, poreux, très volumineux. Il est saturé et je n'ai pu obtenir de combinaison plus ammoniacale même en employant AzH^3 liquéfié. On l'obtient très rapidement dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (12^{lit}) a été donnée par deux expériences.

Première expérience :

$1^{gr},735$ LiBr, $1^{gr},265$ AzH^3

à l'analyse, c'est-à-dire le composé de formule :

LiBr, 3,75 AzH^3 ou LiBr, $4AzH^3 + 0,4$ (LiBr, $3AzH^3$)

donne pour cette chaleur de dissolution (— 1,542) vers 16°.

Seconde expérience :

$1^{gr},594$ LiBr, $1^{gr},156$ AzH^3

à l'analyse, c'est-à-dire le composé

LiBr, 3,7 AzH^3 ou LiBr, $4AzH^3 + 0,4$ (LiBr, $3AzH^3$)

a donné vers 15°,5, (— 1,555). La moyenne des deux expériences est (— 1,548).

D'où

LiBr sol. + Aq	11,35
$4AzH^3$ gaz + Aq	35,2
	46,55
LiBr, $4AzH^3$ sol. + Aq	(— 1,548)
	+ 48,998
pour chaleur de fixation des 4 molécules sur LiBr, et comme les 3 premières dégagent	+ 37,743
Il reste	+ 10,635

pour chaleur de fixation de la quatrième molécule.

Les tensions de dissociation observées à + 329° et + 331°,25 sont 681^{mm} et 760^{mm}.

La formule de Clapeyron donne

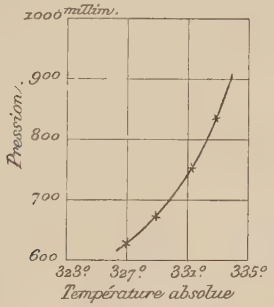
Température absolue.	Pression en millimètres.	
329°,00...	681	$+10^{Cal},516$
321°,25...	760	

$$\frac{Q}{T} = 0,32;$$

les tensions calculées sont, pour 327°, 617^{mm} et pour 333°, $826^{mm},8$.

D'où la courbe (*fig.* 14) :

Fig. 14.



L'accord avec les données thermochimiques cherchées est très satisfaisant dans tous les cas.

En résumé, les 4 molécules de AzH^3 fixées successivement sur LiBr dégagent :

	Cal
Première	+ 13,293
Deuxième	+ 12,644
Troisième	+ 11,526
Quatrième	+ 10,635
Total	+ 48,098

nombres supérieurs à ceux que donnent le chlorure et l'ammoniac, bien que du même ordre de grandeur.

La variation d'entropie pour

LiBr,	AzH^3	est 0,036
LiBr, 2	AzH^3	» 0,034
LiBr, 3	AzH^3	» 0,033
LiBr, 4	AzH^3	» 0,032

nombres assez voisins de ceux que fournissent les chlorures ammoniacaux, mais voisins aussi de ceux que donnent le chlorure et les amines.

III. — Chlorure de lithium et amines.

Le chlorure de lithium rendu poreux par l'absorption du gaz ammoniac se combine facilement avec les amines; ce même chlorure, simplement sec et pur, mais qui n'a pas été préalablement combiné à l'ammoniac, n'absorbe que très lentement les gaz méthylamine et éthylamine (1), aussi pour les combinaisons avec les amines, n'ai-je employé que du chlorure poreux.

Chlorure de lithium et méthylamine. — La chaleur de dissolution du gaz méthylamine n'étant pas connue, j'ai dû la déterminer. J'ai préparé ce gaz par son chlorhydrate et la chaux, en prenant toutes les précautions nécessaires pour l'avoir bien sec et bien pur.

Chaleur de dissolution de la méthylamine gazeuse. — J'ai fait passer très lentement le gaz méthylamine, amené à la température du laboratoire, dans l'eau du calorimètre. La solution finale était assez étendue pour éviter toute perte.

J'ai obtenu ainsi $0^{Cal},5556$ pour la dissolution de $1^{gr},4615$ dans 500^{cc} d'eau, soit $+ 11^{Cal},78$ pour le poids moléculaire $= 31$ dans $10^{lit},605$ vers $+ 11°$; et 0,5668 pour la dissolution de $1^{gr},417$ dans 500^{cc} d'eau, soit $+ 12^{Cal},40$ pour le poids moléculaire $= 31$, dans $10^{lit},939$ vers $+ 13°$; la moyenne est $+ 12,09$.

(1) Pour ces expériences, comme pour toutes les autres sur les amines, je ne me suis servi que de caoutchouc noir; le caoutchouc ordinaire était attaqué.

D'autre part, une dissolution faite à l'avance de AzH^2, CH^3 dans 2^{lit} d'eau a été additionnée de quatre fois son volume d'eau pour passer à $AzH^2CH^3 = 10^{lit}$.

Dans une première expérience, 800^{cc} d'eau à $+ 12°,23$ ont été mélangés avec 200^{cc} d'une dissolution de méthylamine à $+ 11°,80$; les 200^{cc} contenaient $8^{gr},18$ de méthylamine; la température finale, toutes corrections faites, a été $+ 12^{Cal},1464$, ce qui donne, pour le poids moléculaire $= 31$, $+ 0^{Cal},035$.

Dans une seconde expérience, 800^{cc} d'eau à $+ 12°,52$ ont été mélangés avec 200^{cc} de la même dissolution de méthylamine à $+ 12°$; la température finale, toutes corrections faites, a été $+ 12°,4231$, ce qui donne, pour le poids moléculaire $= 31$, $+ 0^{Cal},045$.

La moyenne est $+ 0^{Cal},04$.

Il en résulte que AzH^2CH^3, gaz dissous dans 2^{lit} d'eau, dégage $12,89 - 0,04 = 12^{Cal},05$.

C'est ce nombre que j'ai employé dans les calculs qui suivent; il est d'ailleurs conforme aux analogies.

Le chlorure de lithium donne, avec la méthylamine, gazeuse ou liquéfiée, trois composés :

$$LiCl,\ AzH^2CH^3,$$
$$LiCl,\ 2AzH^2CH^3,$$
$$LiCl,\ 3AzH^2CH^3.$$

$LiCl, AzH^2CH^3$. — Ce composé se forme toutes les fois que l'on fait passer le gaz méthylamine sur le chlorure de lithium poreux au-dessus de $+ 65°$, ou bien en décomposant à cette température les combinaisons suivantes. C'est une masse blanche, poreuse, semblable aux composés ammoniacaux : sa chaleur de dissolution dans l'eau (6^{lit}) est vers $23°$, $+ 6^{Cal},664$; elle a été donnée par $1^{gr},72$ du composé $LiCl$, 1,1 méthylamine contenant à l'analyse 0,77 méthylamine, 0,95 chlorure.

D'où

	Cal
Li Cl sol. + Aq.....	8,427
AzH^2CH^3 gaz + Aq.....	12,05
	20,477
Li Cl, AzH^2CH^3 sol. + Aq.....	6,662
Il reste.....	+13,815

pour chaleur de fixation de la première molécule sur Li Cl.

Les tensions de dissociation sont :

	mm
à $339,2^{o}$.....	505
à 344.....	642
à 347,4.....	819

La formule de Clapeyron devient, dans ce cas :

$$x = \frac{T \times T_0 \times 10.333}{(T - T_0)425 \times 1,293 \times 1,073 \times 293} L \frac{p}{p_0}.$$

Je calcule une fois pour toutes les logarithmes des nombres 10,333; 425; 1,293; 1,073; 293.

J'ai ainsi le coefficient 0,064914.

La formule donne :

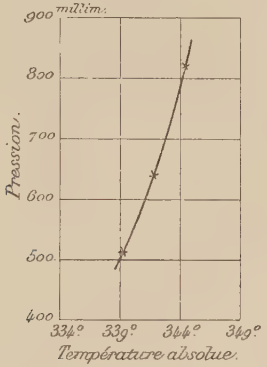
Température absolue.	Pression en millimètres.		
$339,2^{o}$	505 mm	13,748 Cal	Moy.: $13^{Cal},838$
344	642		
339,2	505	13,826	
347,4	819		
344	642	13,940	
347,4	819		

$\frac{Q}{T} = 0,039$ (1), nombre un peu supérieur à ceux obtenus

(1) Ces nombres se rapprochent de ceux que l'on déduit des expériences de M. Jarry pour des composés analogues (p. 41).

précédemment. Les trois points trouvés suffisent pour tracer la courbe (*fig.* 15) :

Fig. 15.



$LiCl, 2AzH^2CH^3$. — Blanc comme le précédent, ce composé se produit entre +40° et +65°, soit directement, soit en maintenant le composé suivant entre ces deux températures.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (8^{lit}) a été donnée par $0^{gr},987$ du composé $LiCl, 1,85\,AzH^2CH^3$ contenant (analyse de la solution) $0^{gr},41$ de chlorure et $0^{gr},577$ de AzH^2CH^3.

Elle est de $+6^{Cal},705$ vers 19°,50.

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. + Aq	8,427
$2AzH^2CH^3$ gaz + Aq.....	24,10
	32,527
$LiCl, 2AzH^2CH^3$ sol. + Aq.....	6,705
Il reste.....	25,822
pour chaleur de fixation des deux molécules sur LiCl, et comme la première molécule fixée dégage.....	13,815
	+12,007

est la chaleur de fixation de la seconde molécule.

Ses tensions de dissociation sont :

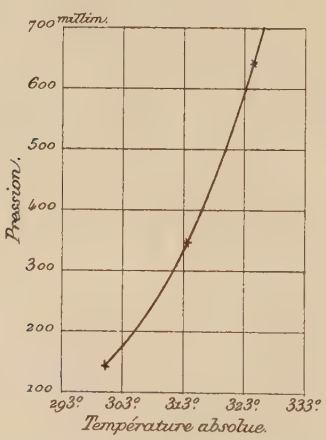
à 300°	149 mm
à 313	347
à 323,2	642

ce qui donne, par la formule de Clapeyron :

Température absolue.	Pression en millimètres.	
300°	149 mm	12,150 Cal
313	347	
300	149	12,140
323,2	642	
313	347	12,030 (1)
323,2	642	

On a $\frac{Q}{T} = 0{,}036$ et la courbe suivante (*fig.* 16) :

Fig. 16.



$LiCl, 3AzH^2CH^3$. — Blanc et plus volumineux que les

(1) J'ai obtenu ces tensions avec une pompe sans robinets de verre, dont je ne me suis servi que pour cette expérience.

précédents, ce composé se forme directement au-dessous de + 40°. C'est le composé saturé (¹).

Sa chaleur de dissolution moléculaire vers + 23°,5 est + 7,883; elle a été donnée par 4gr,75 du composé LiCl, 2,94 AzH^2CH^3 contenant (analyse de la solution) 1gr,51 de chlorure et 3gr,24 de méthylamine.

D'où

	Cal
LiCl sol. + Aq	8,427
$3\,AzH^2CH^3$ gaz. + Aq	36,15
	44,577
LiCl, $3\,AzH^2CH^3$ sol. + Aq	7,885
	36,692
pour chaleur de fixation de 3 molécules, sur LiCl, et comme les deux premières molécules dégagent	25,822
Il reste	+10,870

pour chaleur de fixation de la première molécule; ses tensions de dissociation sont, à :

°	mm
295,4	289
308	600
313,5	827

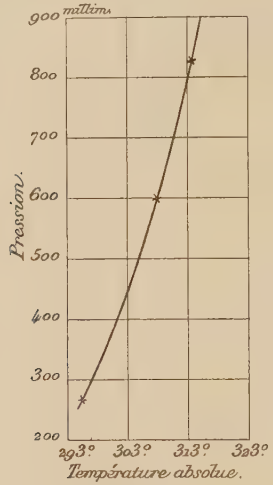
ce qui donne, avec la formule de Clapeyron :

Température absolue.	Pression en millim.			
°		Cal		
295,4	289	+10,984		
308	600			
295,4	289	10,708	Moy.....	10Cal,967
313,5	827			
308	600	11,209		
313,5	827			

(¹) La méthylamine liquéfiée ne m'a pas donné la combinaison à 4 molécules.

$\frac{Q}{T} = 0,035$ et l'on a la courbe suivante (*fig.* 17) :

Fig. 17.



En résumé :

		Cal
La première	molécule dégage....	13,838
La deuxième	»	12,007
La troisième	»	10,870
	Soit au total.....	36,715

et la formule de Clapeyron donne chaque fois des nombres bien concordants avec les données expérimentales thermochimiques.

Chlorure de lithium et diméthylamine. — La diméthylamine ne forme qu'une seule combinaison avec le chlorure; je l'ai obtenue en versant sur du chlorure contenu dans un ballon, maintenu au dehors à une température relativement basse, de la diméthylamine liquéfiée. L'excès de diméthylamine disparu, il reste un corps très blanc et très volumi-

neux, ne se détachant que très difficilement du ballon. Introduit dans le calorimètre avec la partie du ballon à laquelle il était adhérent, il a donné pour chaleur de dissolution moléculaire (dans 6^{lit}) vers $+11°$, $+9^{Cal},242$. Il avait pour formule (analyse de la solution) : LiCl, $0,88\,AzH\,CH^3\,CH^3$ ou LiCl, $AzH\,CH^3\,CH^3 + 0,14$ LiCl et contenait $1^{gr},67$ de chlorure et $1^{gr},56$ de diméthylamine.

J'ai dû déterminer directement la chaleur de dissolution du gaz diméthylamine.

Chaleur de dissolution. — J'ai fait passer le gaz diméthylamine (que donnait de la diméthylamine liquéfiée), pendant vingt minutes dans 300^{cc} d'eau à une température de $+20°$.

Pour	45^{gr}	dans	$10^{lit},022$
»	45	»	15
»	45	»	14,900

la moyenne des trois expériences m'a fourni le nombre $+14^{Cal},635$.

D'où :

LiCl sol. + Aq.....	$8^{Cal},427$
$AzH\,CH^3\,CH^3$ gaz + Aq.....	14,635
	23,062
LiCl $AzH\,CH^3\,CH^3$ sol. + Aq....	9,242
Il reste.....	+13,820

pour fixation d'une molécule de diméthylamine sur LiCl; c'est presque le même nombre que l'on obtient avec la méthylamine et la triméthylamine. C'est ce qui me semble contrôler le résultat $+14^{Cal},635$, quoiqu'il soit plus élevé que le nombre correspondant pour la méthylamine et la triméthylamine.

Plusieurs essais, dans lesquels deux ou trois molécules

pouvaient se fixer sur LiCl, vu la quantité de diméthylamine versée, n'ont donné que le composé à une seule molécule.

Chlorure de lithium et triméthylamine. $LiCl\,AzCH^3CH^3CH^3$. — Blanc comme le précédent; je l'ai obtenu de la même manière en versant de la triméthylamine liquéfiée sur du chlorure et je n'ai pu avoir aussi qu'une seule combinaison.

La chaleur de dissolution (6^{lit}) a été calculée avec un composé de formule $LiCl, 1,4\,AzCH^3CH^3CH^3$ contenant un peu de triméthylamine liquide; vers 11°,30, elle est de $+7^{Cal},603$.

La chaleur de dissolution de la triméthylamine gazeuse étant $+12^{Cal},95$ (1), l'on a

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq.....	8,427
$AzCH^3CH^3CH^3$ gaz. $+$ Aq.....	12,95
	21,377
$LiCl.AzCH^3CH^3CH^3$ sol. $+$ Aq.	7,603
d'où.....	$+13,774$

pour chaleur de fixation d'une molécule de triméthylamine sur le chlorure. Ce nombre est très voisin de ceux que donnent la méthylamine et la diméthylamine.

	Cal
$LiCl, AzH^2CH^3$.....	$+13,815$
$LiCl, AzHCH^3CH^3$.....	$+13,820$
$LiCl, AzCH^3CH^3CH^3$.....	$+13,774$

Chlorure de lithium et éthylamine. — Le chlorure de lithium donne avec l'éthylamine trois composés

$$LiCl,\ AzH^2C^2H^5,$$
$$LiCl, 2\,AzH^2C^2H^5,$$
$$LiCl, 3\,AzH^2C^2H^5.$$

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 637.

$LiCl, AzH^2C^2H^5$. — Ce composé se forme lorsque l'on fait passer du gaz éthylamine sur le chlorure de lithium au-dessus de $+70°$ ou bien en décomposant à cette température les combinaisons suivantes.

C'est une masse blanche, poreuse, semblable aux composés obtenus avec le gaz ammoniac et la méthylamine. Sa chaleur de dissolution (6^{lit}) donnée par $1^{gr},345$ du composé de formule $LiCl, AzH^2C^2H^5 + 0,11\ LiCl$ est, vers $17°$, $+7^{Cal},503$.

La chaleur de dissolution de l'éthylamine gazeuze étant : $+12^{Cal},91$ (1).

On a :

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq.....	8,427
$AzH^2C^2H^5$ gaz. $+$ Aq.....	12,91
	21,337
$LiCl, AzH^2C^2H^5$ sol. $+$ Aq.	7,503
	$+13,834$

pour chaleur de fixation de la première molécule d'éthylamine sur $LiCl$.

Les tensions de dissociation ont été mesurées avec un très grand soin à deux températures.

On a

à $+362°,3$	757^{mm},
à $+364°,7$	858^{mm}.

La formule de Clapeyron devient

$$x = \frac{T \times T_0 \times 10333}{(T - T_0)425 \times 1,558 \times 1,293 \times 273} L\frac{p}{p_0};$$

j'ai encore calculé une fois pour toutes les log. des nombres

$$10333;\quad 425;\quad 1,558;\quad 1,293;\quad 273,$$

le coefficient obtenu ainsi est $0,0448$, il était $0,064914$ pour la méthylamine et $0,11641$ pour l'AzH^3. Les deux

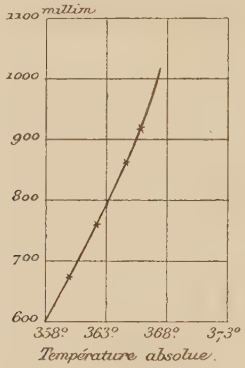
(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 638.

mesures donnent

Température absolue.	Pression en millimètres.		
362°,3	757	$13{,}717^{Cal}$	$\frac{Q}{T} = 0{,}038$,
364°,7	858		

et l'on a la courbe suivante (*fig.* 18); les tensions pour

Fig. 18.



360° et 366° ont été trouvées par le calcul égales à 671^{mm} et $917^{mm},6$.

$LiCl, 2AzH^2C^2H^5$. — Ce composé se produit entre $+50°$ et $+70°$, soit directement, soit en maintenant la combinaison suivante entre ces deux températures; il est blanc et poreux.

Sa chaleur de dissolution (8^{lit}) est, vers $+16°$, $+9^{Cal},430$, elle a été donnée par $1^{gr},15$ d'un composé de formule :

$$LiCl, 2AzH^2C^2H^5 + 0,12\,LiCl, 3AzH^2C^2H^5.$$

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. + Aq	8,427
$2AzH^2C^2H^5$ gaz. + Aq	25,82
	34,247
$LiCl, 2AzH^2C^2H^5$ sol. + Aq	9,43
Il reste	24,817
pour chaleur de fixation de deux molécules d'éthylamine sur le chlorure, et comme une molécule dégage	13,834
on a	10,983

pour chaleur de fixation de la deuxième molécule, nombre inférieur à celui que donnent

$LiCl, AzH^2CH^3$ fixant AzH^2CH^3 ..... $+12^{Cal},007$

et

$LiCl, AzH^3$ fixant AzH^3 ..... $+11^{Cal},517$

Les tensions de dissociation ont été observées :

à $+342°,4$ 743^{mm},
à $+345°$ 840^{mm},

ce qui donne, par la formule de Clapeyron :

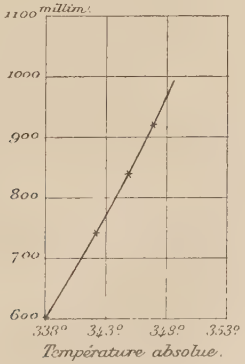
Température absolue.	Pression en millimètres.		
342°,4	743	$11^{Cal},09$	$\frac{Q}{T} = 0,032$
345°	840		

les pressions calculées sont :

Pour 338° ..... $601^{mm},2$
Pour 347° ..... $921^{mm},9$

D'où la courbe (*fig.* 19) :

Fig. 19.



$LiCl, 3\,AzH^2C^2H^5$. — Ce composé se produit au-dessous

de + 58°. Il est saturé, je n'ai pu obtenir de combinaison à $4AzH^2C^2H^5$, même avec l'éthylamine liquéfiée.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (10^{lit}) est vers +16°, $+11^{Cal},770$; elle a été donnée par $2^{gr},02$ du composé

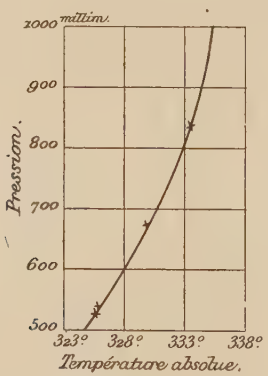
$$LiCl, 3AzH^2C^2H^5 + 0,07AzH^2C^2H^5.$$

D'où :

	Cal
$LiCl$ sol. + Aq	8,427
$3AzH^2C^2H^5$ gaz. + Aq	38,730
	47,157
$LiCl, 3AzH^2C^2H^5$ + Aq	11,77
	+35,387
pour chaleur de fixation de trois molécules, les deux premières dégagent	+24,817
Il reste	+10,570

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

Fig. 20.



Les tensions observées sont, à :

+330°	696^{mm}
+334°	843^{mm}

La formule de Clapeyron donne :

Température absolue.	Pression en millimètres.		
330°	696^{mm}	$10^{Cal},503$,	$\frac{Q}{T} = 0,319.$
334°	843^{mm}		

Les tensions calculées à + 326° et + 333° sont 536^{mm},9 et 953^{mm},5 ; d'où la courbe (*fig.* 20).

En résumé, les trois molécules fixées dégagent successivement :

Première.....	13,834	avec variation d'entropie		0,038
Deuxième.....	10,983	»	»	0,032
Troisième.....	10,503	»	»	0,0319
Soit au total.	35,320			

nombre inférieur à celui du composé obtenu avec la méthylamine, mais supérieur à celui des trois composés analogues obtenus avec l'ammoniac : 30,715 et 34,455 (1).

Chlorure de lithium et diéthylamine. — J'ai pris de la diéthylamine dont le point d'ébullition était + 57°,8 ; je l'ai versée sur du chlorure, je n'ai obtenu qu'une seule combinaison. Le composé est semblable à celui que

(1) Les graphiques qui traduisent la dissociation des composés que l'ammoniac et les amines donnent avec le chlorure et le bromure de lithium se montrent, dans les limites de mes expériences, conformes à la courbe théorique ayant pour équation différentielle $\frac{dp}{dT} = \frac{ap}{T^2}$.

Les courbes de cette famille sont de la forme $p = \lambda e^{-\frac{a}{T}}$. Elles sont asymptotes à une parallèle à l'axe des x dont l'ordonnée a λ pour valeur.

Elles présentent un point d'inflexion lorsque l'abscisse égale $\frac{a}{2}$. Les abscisses de ce point d'inflexion avaient, dans tous les cas, des valeurs trop élevées pour qu'il me fût permis de prétendre à un contrôle expérimental. Par exemple, pour LiCl, $4AzH^3$, le point d'inflexion calculé par $a = L\frac{p}{p_0}\cdot\frac{TT_0}{(T - T_0)}$ serait à 2016°.

donne la diméthylamine, il ne se détache que difficilement du ballon, il a été introduit dans le calorimètre avec la partie du ballon à laquelle il adhérait. $3^{gr},29$ du composé de formule

$$LiCl, AzHC^2H^5C^2H^5 + 0,72\,AzHC^2H^5C^2H^5 \text{ (analyse de la solution)},$$

ou

$$LiCl, 1,68\,AzHC^2H^5C^2H^5,$$

ont donné vers $+15°$ la chaleur de dissolution moléculaire $+13^{Cal},509$. D'où

		Cal
	$LiCl$ sol. $+$ Aq	8,427
(1)	$AzHC^2H^5C^2H^5$ gaz. $+$ Aq.....	15,72
		24,147
	$LiCl, AzHC^2H^5C^2H^5$ sol. $+$ Aq..	13,509
	Il reste.....	10,638

pour chaleur de fixation de la molécule.

Chlorure de lithium et triéthylamine. — La triéthylamine bouillant à 70°,5, versée sur du chlorure, ne donne qu'une combinaison; c'est le composé à une seule molécule; il est blanc et poreux.

La chaleur de dissolution (6^{lit}) est vers 15°... $+16^{Cal},350$

je l'ai obtenue en prenant la moyenne de trois expériences :

$2^{gr},54$ d'un composé de formule $LiCl, AzC^2H^5, C^2H^5C^2H^5 + 0,778\,Az(C^2H^5)^3$ vers $+15°$ donnent pour chaleur de dissolution moléculaire	$+16^{Cal},156$
$3^{gr},71$ d'un composé de formule $LiClAz(C^2H^5)^3 + 0,46\,Az(C^2H^5)^3$ vers $+15°,5$ donnent...	$+16^{Cal},250$
$2^{gr},64$ d'un composé de formule $LiCl, 0,989\,Az(C^2H^5)^3$ vers $+16°$ donnent.....	$+16^{Cal},662$
La moyenne des trois expériences est...	$+16^{Cal},350$

(1) BERTHELOT, *Thermochimie*, t. II, p. 638.

D'où

	Cal
Li Cl sol. + Aq.....	8,427
Az (C^2H^5)^3 gaz. + Aq.....	18,81
	27,237
Li Cl, Az (C^2H^5)^3 sol. + Aq....	16,35
	+10,887

pour chaleur de fixation de la molécule. Ce nombre est très voisin de celui que fournit la diéthylamine, plusieurs combinaisons avec les amines ont la même chaleur de fixation de la molécule.

Chlorure de lithium et propylamine. — Toutes les combinaisons que j'ai obtenues avec la propylamine, isomère de la triéthylamine et les amines supérieures, n'ont été étudiées, comme les combinaisons avec la diméthylamine et triméthylamine, diéthylamine et triéthylamine, qu'au point de vue thermochimique.

Les composés formés ne se détachent que très difficilement du ballon qui les contient, ils sont introduits dans le calorimètre avec la partie à laquelle ils adhèrent.

La propylamine donne avec le chlorure trois composés :

$$Li\,Cl,\quad Az\,H^2\,C^3\,H^7$$
$$Li\,Cl,\ 2\,Az\,H^2\,C^3\,H^7$$
$$Li\,Cl,\ 3\,Az\,H^2\,C^3\,H^7$$

La chaleur de dissolution de la propylamine gazeuse n'avait pas encore été déterminée; je l'ai calculée en cherchant d'abord la chaleur spécifique de la propylamine liquide, puis sa chaleur de vaporisation.

J'ai employé les deux méthodes que donne M. Berthelot dans son *Essai de Mécanique chimique* (1).

(1) *Chaleur spécifique des liquides*, t. I, p. 275. — *Chaleur de vaporisation*, t. I, p. 288.

J'ai distillé 50^{gr} de propylamine fournie par la maison Kahlbaum, j'ai recueilli ce qui passait entre $+47°$ et $+51°$. C'est avec cette propylamine que j'ai obtenu les résultats suivants :

Chaleur spécifique de la propylamine liquide.

à 23°,6	18^{gr},6 de propylamine et 500^{cc} d'eau donnent pour chaleur spécifique de 1^{gr}.....		0^{Cal},79
à 23,4	18,05	»	»	0,786
à 23	17,7	»	»	0,792
		Moyenne.....		0,79

ce qui fait pour la chaleur spécifique moléculaire $46^{Cal},21$.

Chaleur de vaporisation.

Vers 25°,2	14^{gr},93	dans 800^{cc} d'eau dégagent.	0^{Cal},1168	par gramme
Vers 25,3	13,97	»	»	0,1163	»
Vers 25,3	14,03	»	»	0,1167	»
		Moyenne.....	0,1166	»

Et pour le poids moléculaire.....	6^{Cal},879
$AzH^2C^3H^7$ liquide + eau dégage.....	6,150
La chaleur de dissolution de la propylamine gazeuse.	13,029

je prends pour chaleur de dissolution de la propylamine gazeuse $13^{Cal},03$.

$LiCl, AzH^2C^3H^7$. — Ce composé s'obtient en versant sur du chlorure le poids de propylamine demandé par le poids de chlorure pour la combinaison à une seule molécule; il y a aussitôt un dégagement de chaleur sensible à la main. Le corps est blanc. Sa chaleur de dissolution (6^{lit}) vers 21° est $+7^{Cal},712$; elle a été donnée par un composé contenant (analyse de la solution) 0^{gr},95 de chlorure et 1^{gr},22 de propylamine, de formule

$$LiCl, 1,02\,AzH^2C^3H^7.$$

D'où

	Cal
Li Cl sol. + Aq	8,427
$AzH^2C^3H^7$ gaz (1) + Aq	13,030
	21,457
Li Cl, $AzH^2C^3H^7$ + Aq	7,712
Il reste	13,745

pour chaleur de fixation de la première molécule.

Li Cl, 2 $AzH^2C^3H^7$. — Blanc comme le précédent, ce composé s'obtient en versant sur le chlorure la quantité de propylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à deux molécules.

Sa chaleur de dissolution (8^{lit}) a été donnée par deux expériences.

Première expérience. — Le composé :

Li Cl, 1,98 $AzH^2C^3H^7$.

contenant $0^{gr},80$ de chlorure et $2^{gr},80$ de propylamine (analyse de la solution), donne pour chaleur de dissolution moléculaire vers + 21°, $8^{Cal},025$.

Seconde expérience. — Le composé

Li Cl, 2 $AzH^2C^3H^7$ + 0,11 Li Cl, $AzH^2C^3H^7$,

contenant $2^{gr},29$ de propylamine et $0^{gr},95$ de chlorure (analyse de la solution), donne vers + 21° : $8^{Cal},347$.

Moyenne $8^{Cal},186$.

D'où

	Cal
Li Cl sol. + Aq	8,427
2 $AzH^2C^3H^7$ gaz. + Aq	26,06
	34,487
Li Cl, 2 $AzH^2C^3H^7$ sol. + Aq	8,181
	26,301
pour chaleur de fixation de deux molécules et comme la première molécule dégage	13,745
	+ 12,556

est la chaleur de fixation de la seconde molécule.

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 639.

$LiCl, 3\,AzH^2C^3H^7$. — En versant sur le chlorure un poids de propylamine correspondant à trois molécules, on obtient un corps blanc ; une légère élévation de température dissocie le composé : la propylamine surnage pour être absorbée de nouveau à une température plus basse.

Sa chaleur de dissolution (10^{lit}) est vers $+21°$, 14^{Cal}, 253 ; elle a été donnée par le composé LiCl, 2,77 propylamine contenant 0^{gr}, 593 de chlorure et 2^{gr}, 28 propylamine (analyse de la solution).

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq	8,427
$3\,AzH^2C^3H^7$ gaz. $+$ Aq	39,09
	47,517
$LiCl, 3\,AzH^2C^3H^7$ sol. $+$ Aq	14,253
	32,264
pour chaleur de fixation de trois molécules sur LiCl et comme les deux premières dégagent	26,301
Il reste	6,963

pour fixation de la troisième molécule.

En résumé, les trois molécules fixées dégagent :

	Cal
La première	13,745
La deuxième	12,556
La troisième	6,963
Soit au total	33,164

Chlorure de lithium et propylamine. — Comme avec la propylamine, le chlorure de lithium forme avec l'isopropylamine trois composés.

J'ai distillé 50^{gr} d'isopropylamine liquide venant de la

maison Kahlbaum, j'ai recueilli ce qui passait entre + 33° et + 35°; c'est cette partie de l'isopropylamine distillée qui m'a servi pour les expériences suivantes.

Pour avoir la chaleur de dissolution de l'isopropylamine gazeuse j'ai dû calculer :

La chaleur spécifique de l'isopropylamine liquide;

Sa chaleur de vaporisation;

Sa chaleur de dissolution;

Chaleur spécifique de l'isopropylamine liquide. — En employant le procédé de M. Berthelot :

Vers 21,5	17,730	dans 500	d'eau	donnent pour chaleur spéc..	0,94	par gr.
» 21,7	17,615	» 400		»	0,92	»
» 21,6	17,545	» »		»	0,90	»

Moyenne $0^{Cal},92$ par gramme; donc pour chaleur spécifique moléculaire : $54^{Cal},2$.

Chaleur de vaporisation. — Le procédé de M. Berthelot m'a donné les résultats suivants :

12^{gr} dans 850^{cc} d'eau vers $21°,40$ dégagent $0^{Cal},1141$ par gr
$11^{gr},9$ » $21°,60$ » $0^{Cal},1139$ »

Moyenne $0^{Cal},1140$ et pour le poids moléculaire $6^{Cal},72$.

Chaleur de dissolution. — Je me suis servi encore du procédé de M. Berthelot :

2,95	vers 22°	avec 500 d'eau	dégagent 0,1130 par gramme.
2,96		»	0,1132 »
2,94		»	0,1129 »

Moyenne $0^{Cal},1130$ et pour le poids moléculaire $6^{Cal},66$.

D'où

$$\text{Isopropylamine gaz.} + \text{Aq.}(6,72 + 6,66) = 13^{Cal},38,$$

ce qui correspond bien au nombre demandé par l'analogie.

$LiCl, AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$. — Ce composé blanc et assez volumineux s'obtient en versant de l'isopropylamine en quantité suffisante sur le chlorure pour avoir la combinaison à une seule molécule.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (6^{lit}) donnée par le composé

$$LiCl\,AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + 0,19\ LiCl$$

contenant $1^{gr},02$ de chlorure, $1^{gr},19$ d'isopropylamine (analyse de la solution), est vers $+ 20^{o}$, $8^{Cal},131$.

D'où

	Cal
LiCl sol. + Aq.....	8,427
Isopropylamine gaz + Aq.....	13,38
	21,807
$LiCl, AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ sol. + Aq.....	8,131
	13,676

pour chaleur de fixation de la première molécule.

$LiCl, 2\,AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$. — Corps moins blanc que le précédent; il s'obtient en versant sur le chlorure la quantité d'isopropylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à deux molécules.

Sa chaleur de dissolution (8^{lit}) est vers $+20^{o}$, $+9^{Cal},015$; elle a été donnée par le composé

$$LiCl, 2,01\,AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}.$$

contenant $0^{gr},95$ de chlorure, $2^{gr},50$ d'isopropylamine (analyse de la solution).

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+ Aq$	8,427
$2AzH^2 - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$ gaz. $+ Aq$	26,76
	35,187
$LiCl, 2AzH^2 - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$ sol. $+ Aq$	9,015
	$+ 26,172$
pour chaleur de fixation de deux molécules; la première molécule dégage	13,676
Il reste	$+ 12,496$

pour chaleur de fixation de la seconde molécule.

$LiCl, 3AzH^2 - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$. — Ce composé, très blanc à l'état solide, passe facilement à l'état de fusion : on l'obtient en versant une quantité d'isopropylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à trois molécules.

Sa chaleur de dissolution (10^{lit}) est, vers $+21°$, $14^{Cal},122$; elle a été donnée par le composé :

$$LiCl, 2,35\ AzH^2 - CH\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

contenant $0^{gr},77$ de chlorure, $2^{gr},53$ d'isopropylamine (analyse de la solution).

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+ Aq$.....	8,427
$3AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ gaz. $+ Aq$.....	40,14
	48,567
$LiCl, 3AzH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ sol. $+ Aq$.....	14,122
	$+ 34,445$
pour chaleur de fixation des trois molécules; les deux premières dégagent.....	26,172
Il reste.....	$+ 8,273$

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

En résumé, les trois molécules fixées dégagent :

	Cal
La première 13,676, nombre un peu inférieur à celui de la propylam.	13,767
La deuxième 12,496, nombre encore inférieur.....	12,556
La troisième 8,273, nombre supérieur.....	6,963

mais tous trois très voisins et de même ordre de grandeur.

Chlorure de lithium et butylamine. — Le chlorure de lithium donne, avec la butylamine, trois composés

$$LiCl, AzH^2C^4H^9,$$
$$LiCl, 2AzH^2C^4H^9,$$
$$LiCl, 3AzH^2C^4H^9.$$

J'ai distillé de la butylamine fournie par la maison Kahlbaum; j'ai recueilli ce qui passait à la température de $+ 77^\circ,2$; cette température est restée longtemps constante. Je me suis servi du liquide ainsi obtenu pour les expériences qui suivent :

J'ai eu à déterminer la chaleur spécifique à l'état liquide, la chaleur de vaporisation et la chaleur de dissolution.

J'ai employé les mêmes procédés et les mêmes appareils que pour l'isopropylamine.

Chaleur spécifique de la butylamine liquide.

17,88	dans	500	d'eau vers	+ 22°,46 donnent pour chal. spéc. par gr.	0,638
17,83	»	...	»	+ 22,18 »	0,632
15,87	»	400	»	+ 22,21 »	0,635

Moyenne... $0^{Cal},6346$ par gramme

et pour le poids moléculaire $46^{Cal},325$.

Chaleur de vaporisation. — Vers

22°,5....	16gr,6	dans 850cc	d'eau dégagent par gr..	0,112
22°,0...	10gr,02	»	» »	0,113
			Moyenne....	0,1125

et pour le poids moléculaire $8^{Cal},20$.

Chaleur de dissolution de la butylamine liquide. — J'ai dissous

1,44	dans	200	d'eau	c'est-à-dire	73	dans.. 10,138
1,50	»		»		73	» 9,733
2,90		400	»		73	» 10,068
2,93		400	»		73	» 9,980

la moyenne de la chaleur de dissolution moléculaire est

vers + 22°.... $5^{cal},250$,

ce qui donne, pour la chaleur de dissolution de la butylamine gazeuse

8,2
5,25
13,45

C'est le nombre que j'ai pris pour calculer la chaleur de combinaison des composés obtenus avec le chlorure.

Li Cl, $AzH^2C^4H^9$. — On l'obtient en versant sur du chlorure de la butylamine liquide; la chaleur dégagée est

sensible à la main. J'ai laissé la butylamine et le chlorure en contact pendant plus d'un mois; le poids du ballon qui les contenait n'avait pas changé. Le composé est bien blanc.

La chaleur de dissolution (6^{lit}) a été donnée par deux expériences :

Première expérience. — $2^{gr},13$ répondant à la formule $LiCl, 1,05\,AzH^2C^4H^9$ contenant $0^{gr},87$ de chlorure et $1^{gr},26$ de butylamine ont donné pour chaleur de dissolution moléculaire vers 24°

$$+ 5^{Cal},974.$$

Seconde expérience. — $3^{gr},6$ contenant $1^{gr},321$ de chlorure et $2^{gr},28$ de butylamine répondant à la formule $LiCl, 1,005\,AzH^2C^4H^9$ ont donné pour chaleur de dissolution moléculaire vers + 21°

$$6^{Cal},096$$

Moyenne... $+6^{Cal},035$

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. + A.....	8,427
$AzH^2C^4H^9$ gaz. + Aq.....	13,45
	21,877
$LiCl, AzH^2C^4H^9$ sol. + Aq.....	6,035
	+15,842

pour chaleur de fixation de la première molécule. Ce nombre dépasse les nombres obtenus par les composés qui précèdent.

$LiCl, 2\,AzH^2C^4H^9$. — Ce composé, blanc comme le précédent, s'obtient en versant la quantité de butylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à deux molécules. La chaleur de dissolution (8^{lit}) a été donnée par deux expériences.

Première expérience. — $2^{gr},62$ contenant $0^{gr},72$ de chlorure et $1^{gr},9$ de butylamine de formule

$$LiCl, 2\,AzH^2C^4H^9 + 0,6\,LiCl, AzH^2C^4H^9$$

ont donné pour chaleur de dissolution moléculaire vers + 24° :

$$7^{Cal},326.$$

Seconde expérience. — $3^{gr},67$ contenant $0^{gr},82$ de chlorure et $2^{gr},85$ de butylamine répondant à la formule

$$LiCl, 2,03\,AzH^2C^4H^9$$

ont donné vers + 22° :

$$7^{Cal},581$$

Moyenne... $7^{Cal},453$

D'où

	Cal
LiCl sol. + Aq	8,427
$2\,AzH^2C^4H^9$ gaz. + Aq	26,90
	35,327
$LiCl, 2\,AzH^2C^4H^9$ + sol. + Aq	7,453
	+27,874
pour chaleur de fixation des deux molécules. La première dégage	15,842
	+12,032

est la chaleur de fixation de la seconde molécule.

$LiCl, 3\,AzH^2C^4H^9$. — Ce composé est blanc, brillant à la surface, flotte dans l'eau du calorimètre; il a été obtenu en versant sur le chlorure le poids de butylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à trois molécules. Je n'ai pu obtenir de combinaison supérieure, même en mettant un grand excès de butylamine.

La chaleur de dissolution moléculaire du composé est vers + 22° :

$$+10^{Cal},219.$$

Elle a été donnée par $4^{gr},04$ contenant $0^{gr},666$ de chlorure et $2^{gr},374$ de butylamine, composé de formule :

$$LiCl, 3\,AzH^2C^4H^9 + 0,1\,LiCl, 2\,AzH^2C^4H^9,$$

qui se dissout difficilement.

On a

	Cal
Li Cl sol. + Aq.....	8,427
$3\,AzH^2C^4H^9$ gaz. + Aq.....	40,35
	48,777
$LiCl, 3\,AzH^2C^4H^9$ sol. + Aq.....	10,219
	+38,558
pour chaleur de fixation des trois molécules. Les deux premières dégagent.....	27,874
	+10,684

est la chaleur de fixation de la troisième molécule.

En résumé, les trois molécules fixées dégagent :

La première.....	15,842
La deuxième.....	12,032
La troisième.....	10,684

Chlorure de lithium et isobutylamine. — L'isobutylamine donne avec le chlorure trois composés :

$$LiCl,\ AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix},$$

$$LiCl, 2\,AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix},$$

$$LiCl, 3\,AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}.$$

J'ai distillé 50^{gr} d'isobutylamine fournie par la maison Kahlbaum. J'ai recueilli ce qui passait entre $+67°,2$ et $+67°,8$; c'est ce liquide dont je me suis servi pour les expériences suivantes.

La chaleur de dissolution de l'isobutylamine liquide étant connue (1), j'ai déterminé sa chaleur spécifique à l'état liquide afin d'avoir sa chaleur de vaporisation.

Chaleur spécifique de l'isobutylamine liquide. — J'ai

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 639.

pris la moyenne de quatre déterminations :

gr 11,55	dans	cc 500	d'eau	vers	+ 22°	don. pour ch. spéc. par gr.	Cal 0,76
11,515	»	400	»	+ 22	»	»	0,78
20,70	»	400	»	+ 22	»	»	0,72
21,94	»	400	»	+ 22	»	»	0,70

Moyenne... 0,74

et pour chaleur spécifique moléculaire $53^{Cal},92$.

Chaleur de vaporisation. — J'ai pris la moyenne des trois déterminations suivantes :

gr 17,53	dans	cc 850	d'eau	vers	+ 22°	dégagent par gramme Cal 0,1058
6,80		»			+ 22	» 0,1053
13,4		»			+ 22	» 0,1050

Moyenne... 0,1054

et pour chaleur de vaporisation moléculaire $7^{cal},66$;
d'où, pour chaleur de dissolution de l'isobutylamine gazeuse

Cal 7,66
+6, »
13,66

nombre qui correspond bien à l'analogie. C'est celui que j'ai pris pour calculer la chaleur de combinaison des composés que donnent le chlorure et l'isobutylamine.

$LiCl, AzH^2 - CH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$. — Ce composé blanc s'obtient en versant un poids d'isobutylamine liquide demandé par le poids de chlorure pour la combinaison à une seule molécule. J'ai laissé en contact les deux corps pendant plus d'un mois; le poids du ballon qui les contenait n'avait pas changé.

La chaleur de dissolution moléculaire (6^{lit}) est, vers +13°, $+8^{Cal},257$; elle a été donnée par $2^{gr},90$ contenant

$1^{gr},14$ de chlorure et $1^{gr},76$ d'isobutylamine, répondant, par conséquent, à la formule

$$LiCl, 0,89\,AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

ou

$$LiCl, AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix} + 0,1\,LiCl.$$

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq.....	8,427
$AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ gaz. $+$ Aq.....	13,66
	22,087
$LiCl, AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$ sol. $+$ Aq.....	8,257
	$+13,830$

pour chaleur de fixation de la première molécule, nombre presque le même que celui obtenu par la première molécule de méthylamine, d'éthylamine, etc.

$LiCl, 2\,AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$. — Ce composé, blanc comme le précédent, s'obtient en versant sur du chlorure le poids d'isobutylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à deux molécules et en laissant les deux corps en contact pendant quelque temps.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (8^{lit}) est, vers $+12°$, $9^{Cal},62$; elle a été donnée par $2^{gr},70$ du composé

$$LiCl, 1,8\,\text{isobutylamine}$$

ou

$$LiCl, 2\,\text{isobutylamine} + 0,25\,LiCl\,\text{isobutylamine},$$

	gr	
contenant.....	0,64 de chlorure	analyse de la solution.
	2,06 d'isobutyl.	
en tout.....	2,70	

D'où

	Cal
Li Cl sol. + Aq	8,427
2 isobutylam. gaz. + Aq	27,32
	35,745
Li Cl, 2 isobutyl. sol. + Aq	9,62
	+26,127
pour chaleur de fixation de deux molécules: la première dégage	13,830
	+12,297

est la chaleur de fixation de la première molécule.

$LiCl, 3AzH^2 - CH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$. — Ce composé s'obtient de la même manière que les précédents, il se prend en masse butyreuse qui se détache facilement du ballon. Dans le calorimètre, il flotte à la surface.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (10^{Lit}) est, vers +13°, $+16^{Cal},044$; elle a été donnée par le composé

$$LiCl, 2,57\,AzH^2 - CH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$

ou

$$LiCl, 3\,AzH^2 - CH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$$
$$+0,7\left(2\,LiCl, AzH^2 - CH^2 - CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\right)$$

	gr	
qui contenait	1,017	de chlorure
	4,50	d'isobutylamine
en tout	5,517	

se dissolvant difficilement. D'où

	Cal
Li Cl sol. + Aq	8.427
3 isobutyl. gaz. + Aq	40,98
	49,407
Li Cl, 3 isobutyl. sol. + Aq	16,044
	33,363
pour chaleur de fixation de 3 molécules; les deux premières dégagent	26,127
il reste	+ 7,236

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

En résumé, les trois molécules fixées dégagent :

	Cal
La première	13,830
La deuxième	12,297
La troisième	7,236

nombres bien voisins de ceux que donnent les composés analogues obtenus avec la propylamine.

Chlorure de lithium et amylamine. — L'amylamine forme avec le chlorure trois composés :

$$LiCl,\ AzH^2C^5H^{11},$$
$$LiCl,\ 2AzH^2C^5H^{11},$$
$$LiCl,\ 3AzH^2C^5H^{11}.$$

J'ai distillé 50^{gr} d'amylamine à $+95°$, le point d'ébullition paraissait constant; j'ai recueilli ce qui passait alors pour m'en servir dans les expériences suivantes.

La chaleur de dissolution de l'amylamine gazeuse étant connue (1), j'ai étudié aussitôt chacun des trois composés.

$LiCl, AzH^2C^5H^{11}$. — Ce composé est blanc et poreux. Je l'ai obtenu en versant sur du chlorure un poids d'amylamine correspondant au poids demandé par le chlorure pour la combinaison d'une molécule.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (6^{lit}), est, vers $+13°$, $+8^{Cal},438$; elle a été donnée par le composé

$$LiCl, 0,95\,AzH^2C^5H^{11},$$

ou

$$LiCl, AzH^2C^5H^{11} + 0,05\,LiCl,$$

	gr	
contenant	1,07	de chlorure
	1,99	d'amylamine
en tout	3,06	

(1) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 640.

D'où

	Cal
$LiCl + Aq$	8,427
$AzH^2C^5H^{11}$ gaz. $+ Aq$	13,85
	22,277
$LiCl, AzH^2C^5H^{11}$ sol. $+ Aq$	8,438
	$+13,839$

pour chaleur de fixation de la première molécule.

$LiCl, 2\,AzH^2C^5H^{11}$. — J'ai laissé du chlorure en contact avec de l'amylamine liquide pendant plusieurs jours. J'ai fait sécher sous cloche sur une plaque poreuse les cristaux qui s'étaient formés; l'analyse de ces cristaux, qui étaient devenus blancs et brillants, a indiqué la combinaison à deux molécules.

Sa chaleur de dissolution moléculaire (8^{lit}) est, vers $+14°$, $+10^{Cal},272$: elle a été fournie par le composé

$$LiCl, 2{,}01\,AzH^2C^5H^{11}$$

	gr	
contenant	0,774	de chlorure
	3,192	d'amylamine
en tout	3,996	

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+ Aq$	8,427
$2\,AzH^2C^5H^{11}$ gaz. $+ Aq$	27,70
	36,127
$LiCl, 2\,AzH^2C^5H^{11}$ sol. $+ Aq$	10,272
	$+25,855$
pour chaleur de fixation de 2 molécules; la première dégage	13,839
Il reste	$+12,016$

pour chaleur de fixation de la seconde molécule.

$LiCl, 3\,AzH^2C^5H^{11}$. — J'ai versé assez d'amylamine pour avoir avec le chlorure le composé à 4 molécules; en élevant un peu la température du ballon le composé ob-

tenu fond très vite. A cet état on peut le mettre dans un tube à essai que l'on remplit ensuite de kaolin desséché.

J'ai eu ainsi un corps blanc, très dur, indiquant par l'analyse le composé, non à 4 molécules, mais à 3, ayant pour chaleur de dissolution moléculaire (10^{lit}), vers $+12°,5$, $+16^{Cal},680$; elle a été donnée par $3^{gr},226$ d'un composé de formule $LiCl, 2,33\,AzH^2C^5H^{11}$ contenant

	gr
Chlorure	0,566
Amylamine	2,66
en tout	3,226

de dissolution un peu lente.

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq.	8,427
$3\,AzH^2C^5H^{11}$ gaz. $+$ Aq.	41,55
	49,977
$LiCl, 2\,AzH^2C^5H^{11}$ sol. $+$ Aq.	16,680
	$+33,297$
pour chaleur de fixation des trois molécules; les deux premières dégagent	25,855
	$+\ 7,442$

est la chaleur de fixation de la troisième molécule.

En somme les 3 molécules fixées dégagent successivement :

Première	13,839
Deuxième	12,016
Troisième	7,442

nombres bien rapprochés de ceux que donnent l'isobutylamine et la propylamine.

Chlorure de lithium et hexylamine. — Le chlorure de lithium et l'hexylamine donnent trois composés :

$$LiCl,\ AzH^2C^6H^{13},$$
$$LiCl, 2\,AzH^2C^6H^{13},$$
$$LiCl, 3\,AzH^2C^6H^{13}.$$

J'ai distillé 50^{gr} d'hexylamine fournie par la maison Kahlbaum, j'ai recueilli ce qui passait entre + 121°,5 et + 122°,5 et je me suis servi de ce liquide pour les expériences suivantes.

La chaleur de dissolution de l'hexylamine gazeuze n'étant pas connue, j'avais à déterminer la chaleur spécifique de l'hexylamine liquide, sa chaleur de vaporisation et sa chaleur de dissolution.

Chaleur spécifique de l'hexylamine liquide.

17,88	dans	500	eau	vers	+ 22	don. par gr. chal. spéc. 0,6229
17,83	»	400	»		+ 22	» » 0,6535
26,245	»	400	»		+ 23	» » 0,6180

Moyenne..... 0,63 par gramme,

et pour le poids moléculaire 63^{Cal},63.

Chaleur de vaporisation. — J'ai pris la moyenne de deux expériences :

15^{gr},87	dans	850^{cc}	d'eau	vers	+ 23°	dégagent par gramme. 0,0815
10^{gr},50	»	»		»	+ 23°	» » 0,0800

Moyenne..... 0,0807

et pour le poids moléculaire 8^{Cal},15.

Chaleur de dissolution à l'état liquide. — J'ai encore pris la moyenne de deux expériences :

4^{gr},13	dans	400^{cc}	d'eau	vers	+ 22°	dégagent par gramme. 0,563
3^{gr},8	»	»		»	+ 24°	» » 0,566

Moyenne..... 0,5645

et pour le poids moléculaire 5^{Cal},70.

Ce qui donne pour la chaleur de dissolution de l'hexylamine gazeuse :

$$\begin{array}{r} {}^{Cal} \\ 8,15 \\ 5,70 \\ \hline 13,85 \end{array}$$

c'est le nombre dont je me suis servi dans les calculs qui suivent.

$LiCl, AzH^2C^6H^{13}$. — Ce composé s'obtient en versant sur du chlorure le poids d'hexylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à une seule molécule. On a ainsi un corps blanc, difficile à dissoudre dans l'eau.

Sa chaleur de dissolution moléculaire est, vers + 20° (6^{lit}), + 7^{Cal},992 ; elle a été donnée par 3^{gr},76 contenant 1^{gr},21 de chlorure et 2^{gr},55 d'hexylamine répondant à la formule

$LiCl, 0,88\,AzH^2C^6H^{13}$ ou $LiCl, AzH^2C^6H^{13} + 0,135\,LiCl$.

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. + Aq	8,427
$AzH^2C^6H^{13}$ gaz. + Aq	13,85
	22,277
$LiCl, AzH^2C^6H^{13}$ sol. + Aq	7,992
	+14.285

pour chaleur de fixation de la première molécule.

$LiCl, 2\,AzH^2C^6H^{13}$. — Ce composé, blanc comme le précédent, est aussi assez difficile à dissoudre dans l'eau ; on l'obtient en versant sur le chlorure le poids d'hexylamine nécessaire pour avoir la combinaison à 2 molécules.

Sa chaleur de dissolution (8^{lit}) est, vers + 22°, + 10^{Cal},665 ; elle a été donnée par 2^{gr},89 contenant 0^{gr},525 de chlorure et 2^{gr},365 d'hexylamine, répondant par conséquent à la formule $LiCl, 2\,AzH^2C^6H^{13} + 0,1\,LiCl, AzH^2C^6H^{13}$.

D'où

	Cal
$LiCl$ + sol. Aq	8,427
$2\,AzH^2C^6H^{13}$ gaz. + Aq	27,70
	36,127
$LiCl, 2\,AzH^2C^6H^{13}$ sol. + Aq	10,25
	+25,462
pour chaleur de fixation des deux molécules ; la première dégage	+14,285
Il reste	+11,177

pour chaleur de fixation de la seconde molécule.

$LiCl, 3AzH^2C^6H^{13}$. — Ce composé s'obtient encore en versant sur le chlorure le poids d'hexylamine que demande le poids de chlorure pour la combinaison à 3 molécules. On a ainsi un corps sirupeux qui paraît se dissocier par un léger excès de température.

La chaleur de dissolution moléculaire (10^{lit}) est, vers $+20^{o}$, $+16^{Cal},035$; elle a été donnée par $3^{gr},714$ contenant $0^{gr},494$ de chlorure et $3^{gr},22$ d'hexylamine, ayant donc pour formule

$$LiCl, 2,82\,AzH^2C^6H^{13}$$

ou

$$LiCl, 3\,AzH^2C^6H^{13} + 0,2\,LiCl, AzH^2C^6H^{13}.$$

D'où

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq	8,427
$3AzH^2C^6H^{13}$ gaz. $+$ Aq	41,55
	49,977
$LiCl.3AzH^2C^6H^{13}$ sol. $+$ Aq	16,035
	$+33,942$
pour chaleur de fixation des trois molécules; les deux premières dégagent	25,462
Il reste	$+$ 8,480

pour chaleur de fixation de la troisième molécule.

En résumé, les 3 molécules fixées dégagent :

Première	14,285
Deuxième	11,177
Troisième	8,480
En tout	33,942

Chlorure de lithium et aniline.

La première amine de la série aromatique se distingue tout de suite des amines précédentes dans ses combinaisons avec le chlorure de lithium. J'obtiens seulement deux

composés et la chaleur de fixation des deux molécules est presque la même, quoique la chaleur de dissolution des deux composés soit bien différente. J'ai distillé de l'aniline et j'ai pris ce qui passait à $+183°,19$, toutes corrections faites; j'ai eu la constance du point d'ébullition pendant assez longtemps.

$LiCl, AzH^2C^6H^5$. — J'ai obtenu ce composé en versant sur le chlorure un peu moins d'aniline qu'il n'était nécessaire pour la combinaison à une molécule. Le corps est blanc comme ceux que donnent les amines de la série grasse et ne se détache que très difficilement du ballon.

La chaleur de dissolution moléculaire (6^{lit}) est, vers $+11°$, $+5^{Cal},249$; elle a été donnée par $2^{gr},475$, contenant $0^{gr},825$ de chlorure et $1^{gr},65$ d'aniline (1) répondant à la formule

$$LiCl, 0,93\,AzH^2C^6H^5$$

ou

$$LiCl, AzH^2C^6H^5 + 0,07\,LiCl;$$

d'où

	Cal
$LiCl$ sol. + Aq	8,427
$AzH^2C^6H^5$ gaz. + Aq (2)	8,6
	17,027
$LiCl, AzH^2C^6H^5$ sol. + Aq	5,249
Il vient	11,778

pour chaleur de fixation de la première molécule.

$LiCl, 2\,AzH^2C^6H^5$. — Ce composé est blanc, très dur, et se dissout difficilement, très lentement dans l'eau.

J'ai versé sur du chlorure le poids d'aniline que demandait le poids de chlorure pour la combinaison à trois molécules. Le composé obtenu a été mis dans un tube à essai

(1) Le lithium de ce chlorure est toujours dosé par le sulfate, l'aniline par le procédé alcalimétrique, mais en employant l'orangé au lieu de la phtaléine.

(2) Berthelot, *Thermochimie*, t. II, p. 640.

et recouvert, après solidification, par du kaolin desséché qui remplissait le tube.

J'ai dû casser le tube pour étudier la chaleur de dissolution du composé. $3^{gr},137$ contenant $0^{gr},583$ de chlorure et $2^{gr},554$ d'aniline répondant, par conséquent, à la formule

$$LiCl, 2,001\,AzH^2C^6H^5$$

ont donné, pour chaleur de dissolution moléculaire, vers $+13^{o}$, $+2^{Cal},299$.

J'ai recommencé plusieurs fois l'expérience et je n'ai obtenu que le composé à deux molécules : c'est le composé saturé; on a

	Cal
$LiCl$ sol. $+$ Aq.	8,427
$2AzH^2, C^6H^5$ gaz. $+$ Aq.	17,2
	25,627
$LiCl, 2AzH^2C^6H^5$ sol. $+$ Aq.	2,299
	$+23,328$
pour chaleur de fixation des deux molécules; la première dégage	11,778
Il reste	$+11,550$

pour chaleur de fixation de la seconde molécule.

En résumé, les deux molécules dégagent :

La première	$11^{Cal},778$
La seconde	$11^{Cal},550$

nombres très voisins des chaleurs de fixation des deux premières molécules d'ammoniac sur le chlorure :

La première donnait	$11^{Cal},857$
La seconde donnait	$11^{Cal},502$

CONCLUSIONS.

J'ai préparé et étudié thermiquement les composés suivants, qui n'étaient pas encore connus :

$LiCl, AzH^3$,
$LiCl, 2AzH^3$,
$LiCl, 3AzH^3$,
$LiCl, 4AzH^3$,

$LiBr, AzH^3$,
$LiBr, 2AzH^3$,
$LiBr, 3AzH^3$,
$LiBr, 4AzH^3$,

$LiCl, AzH^2CH^3$,
$LiCl, 2AzH^2CH^3$,
$LiCl, 3AzH^2CH^3$,
$LiCl, AzH.CH^3.CH^3$,
$LiCl, AzCH^3.CH^3.CH^3$,

$LiCl, AzH^2C^2H^5$,
$LiCl, 2AzH^2C^2H^5$,
$LiCl, 3AzH^2C^2H^5$,
$LiCl, AzH.C^2H^5.C^2H^5$,
$LiCl, AzC^2H^5.C^2H^5.C^2H^5$,

$LiCl, AzH^2C^3H^7$,
$LiCl, 2AzH^2C^3H^7$,
$LiCl, 3AzH^2C^3H^7$,

$LiCl, AzH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$,
$LiCl, 2AzH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$,
$LiCl, 3AzH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$,

$LiCl, AzH^2C^4H^9$,
$LiCl, 2AzH^2C^4H^9$,
$LiCl, 3AzH^2C^4H^9$.

$LiCl,\ AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$,

$LiCl,2AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$,

$LiCl,3AzH^2-CH^2-CH\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$,

$LiCl,\ AzH^2C^5H^{11}$,
$LiCl,2AzH^2C^5H^{11}$,
$LiCl,3AzH^2C^5H^{11}$,

$LiCl,\ AzH^2C^6H^{13}$,
$LiCl,2AzH^2C^6H^{13}$,
$LiCl,3AzH^2C^6H^{13}$,

$LiCl,\ AzH^2C^6H^5$,
$LiCl,2AzH^2C^6H^5$.

J'ai mesuré les tensions de dissociation de plusieurs de ces composés, dans le but de vérifier si la formule de Clapeyron était applicable à ce phénomène. Le Tableau suivant résume les résultats :

$LiCl$ *et* AzH^3.

	Chaleur dégagée. Thermochimie. (Cal)		Clapeyron. (Cal)	Variation d'entropie.
1re mol...	11,857		11,9	0,031
2e » ...	11,502	les 3 : 34,455 (Cal)	11,6	0,032
3e » ...	11,096		11,1	0,033
4e » ...	8,927	les 4 : 43,382	8,9	0,031

$LiBr$ *et* AzH^2.

1re mol...	13,293		13,37	0,036
2e » ...	12,644	les 3 : 37,463	12,74	0,034
3e » ...	11,526		11,51	0,033
4e » ...	10,635	les 4 : 48,098	10,51	0,032

$LiCl$ *et* AzH^2CH^3.

1re mol...	13,815		13,83	0,039
2e » ...	12,007	ens. : 36,692	12,10	0,036
3e » ...	10,870		10,96	0,035

LiCl *et* $AzH^2C^2H^5$.

	Chaleur dégagée. Thermochimie.		Clapeyron.	Variation d'entropie.
	Cal	Cal		
1re mol...	13,834	ens. : 35,387	13,71	0,038
2e » ...	10,983		11,09	0,032
3e » ...	10,570		10,50	0,0319

LiCl *et diméthylamine.*

13,020	"	"

LiCl *et triméthylamine.*

13,774	"	"

LiCl *et diéthylamine.*

10,638	"	"

LiCl *et triéthylamine.*

10,887	"	"

LiCl *et propylamine.*

1re mol...	13,745	ens. : 33,264	"	"
2e » ...	12,556		"	"
3e » ...	6,963		"	"

LiCl *et isopropylamine.*

1re mol...	13,676	ens. : 34,465	"	"
2e » ...	12,496		"	"
3e » ...	8,273		"	"

LiCl *et butylamine.*

1re mol...	15,842	ens. : 38,558	"	"
2e » ...	12,032		"	"
3e » ...	10,684		"	"

LiCl *et isobutylamine.*

1re mol...	13,830	ens. : 33,363	"	"
2e » ...	12,297		"	"
3e » ...	7,236		"	"

LiCl *et amylamine.*

1re mol...	13,839	ens. : 33,297	"	"
2e » ...	12,016		"	"
3e » ...	7,442		"	"

LiCl *et hexylamine.*

	Chaleur dégagée.	
	Thermochimie.	
	Cal	Cal
1re mol...	14,285	ens. : 33,942
2e » ...	11,177	
3e » ...	8,480	

LiCl *et aniline.*

1re mol...	11,778	ens. : 23,328 (1)
2e » ...	11,550	

L'addition des premières molécules dégage à peu près la même quantité de chaleur pour un grand nombre des composés obtenus : méthylamine, éthylamine, diméthylamine, triméthylamine, propylamine, isopropylamine, isobutylamine, l'amylamine; l'hexylamine a un nombre un peu différent; la butylamine donne le maximum et la première molécule d'ammoniac fixée sur LiBr un nombre un peu moins élevé.

---

(1) Ces différents nombres concordent bien avec les nombres déjà connus donnés par les composés suivants :

	Cal	
$PdCl^2 + 2AzH^3 + 2AzH^3$	15,56	pour AzH^3
$PdI^2 + 2AzH^3 + 2AzH^3$	12,88	»
$PdI^2 + 2AzH^3$	17	
$PdCl^2 + 2AzH^3$	20	»
$ZnI^2 + 4AzH^3$	18,48	»
$CdCl^2 + 2AzH^3$	18,62	»
$CdBr^2 + 2AzH^3$	17,58	»
$CdI^2 + 2AzH^3$	14,80	»
$CaCl^2 + 2AzH^3 + 4AzH^3$	9,9	»
$CaCl^2 + 2AzH^3 + 2AzH^3$	10,29	»
$CaCl^2 + 2AzH^3$	14,03	»
$ZnCl^2 + 4AzH^3 + 2AzH^3$	10,96	»
$ZnCl^2 + 2AzH^3 + 2AzH^3$	11,90	»
$ZnCl^2 + 2AzH^3$	22,08	»
$MgCl^2 + 6AzH^3$	13,07	»
$2AgCl + 3AzH^3 + 3AzH^3$	9,50	»
$2AgCl + 3AzH^3$	11,58	»
$ZnI^2 + 2(C^6H^9Az^2H^3)$	9,22	pour 1mol de phényl-
$ZnI^2 + 2(C^6H^5Az^2H^3) + 3(C^6H^5Az^2H^3)$	3,19	hydrazine.

Il est remarquable que ces nombres, voisins de $+ 13^{Cal}$ et $+ 14^{Cal}$ pour la plupart des premières molécules fixées, se retrouvent pour l'hydratation de ces mêmes chlorures et bromures qui ont ainsi pour l'eau gazeuse la même affinité que pour l'ammoniac et les amines.

Quant à la variation d'entropie, on voit qu'elle est resserrée entre 0, 30 et 0, 40, les composés d'Isambert ayant à peu près cette même variation, les composés de M. Troost un nombre un peu plus faible.

Les deuxièmes molécules dégagent, en se fixant, à peu près la même quantité de chaleur.

Pour les troisièmes, quelques-unes dégagent une quantité de chaleur assez faible; les composés qu'elles forment, comme celui que donne $LiCl, 4AzH^3$, sont beaucoup plus dissociables que les autres.

En poursuivant ces recherches, j'ai été amené à déterminer plusieurs constantes physiques, encore inconnues, de plusieurs amines, notamment :

	Cal
1° La chaleur de dissolution de la méthylamine gazeuse	+ 12,05
2° La chaleur de dissolution de la diméthylamine gazeuse	+ 14,635
3° La chaleur de dissolution de la propylamine gazeuse	+ 13,029
La chaleur spécifique de la propylamine liquide	+ 46,21
Et sa chaleur de vaporisation	+ 6,879
4° La chaleur de dissolution de l'isopropylamine gazeuse	+ 13,38
La chaleur spécifique de l'isopropylamine liquide	+ 54,2
Sa chaleur de vaporisation	+ 6,72
Sa chaleur de dissolution	+ 6,66
5° La chaleur de dissolution de la butylamine gazeuse	+ 13,45
La chaleur spécifique de la butylamine liquide	+ 46,325
Sa chaleur de vaporisation	+ 8,20
Sa chaleur de dissolution	+ 5,25

6° La chaleur de dissolution de l'isobutylamine gazeuse..... +13,66
La chaleur spécifique de l'isobutylamine liquide... +53,92
Et sa chaleur de vaporisation..... + 7,66
Sa chaleur de dissolution était connue.

7° La chaleur de dissolution de l'hexylamine gazeuse +13,85
La chaleur spécifique de l'hexylamine liquide..... +63,63
Sa chaleur de volatilisation..... + 8,15
Et sa chaleur de dissolution..... + 5,70

Enfin, et c'est le but principal de ce travail, j'ai établi que la formule de Clapeyron s'applique parfaitement à tous les cas où les tensions de dissociation ont été observées; elle est bien la loi du phénomène de dissociation de ces composés. Comme une seule détermination de tension faite avec soin suffit, l'étude de la dissociation est tout à fait simplifiée; une seconde détermination expérimentale contrôlera la tension calculée d'avance par la formule au moyen des premiers résultats trouvés.

A la fin de ce siècle, au moment où la synthèse des Sciences fait de si rapides progrès, peut-être ne sera-t-il pas sans quelque profit d'avoir pu se rendre compte qu'une loi fondamentale de la Thermodynamique est bien aussi une des lois importantes de la Chimie.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 31 décembre 1900.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. SABATIER.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 3 janvier 1901.

Le Recteur de l'Académie de Montpellier,

Ant. BENOIST.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

1° Mesure des températures;
2° Lois du refroidissement.

Vu et approuvé :

Montpellier, le 31 décembre 1900.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. SABATIER.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 3 janvier 1901.

Le Recteur de l'Académie de Montpellier,

Ant. BENOIST.

29731 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars, quai des Grands-Augustins, 55

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
29731 Quai des Grands-Augustins, 55.